# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

**WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON



HERAUSGEGEBEN VON

**M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON**

ABTEILUNG B:

## CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
## AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

**M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON**

11. BAND, HEFT 5/6

MIT 34 FIGUREN IM TEXT




LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Februar 1931

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

# Inhalt.



## Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

*Wilhelm Klemm*, Gitterenergie und Bindungszustand. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 12. 30.)

*O. Hassel* und *E. Næshagen*, Elektrische Momente organischer Moleküle. VI. „Orthoeffekt“ bei Derivaten des Dichlorbenzols, der symmetrischen Trichlor- und Tribrombenzole. (Eingegangen am 27. 12. 30.)

*Walter Ekman*, Strukturanalogien der binären Legierungen von Übergangselementen mit *Zn*, *Cd* und *Al*. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 12. 30.)

*J. J. Beaver* und *G. Stieger*, Der thermische Chlormonoxydzerfall. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 1. 31.)

*F. Halla* und *R. Tandler*, Notiz über die Kollagenfaser. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 1. 31.)

*Eduard Hertel* und *Kurt Schneider*, Polymerisation im Kristallgitter. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 1. 31.)

*Eduard Hertel* und *Kurt Schneider*, Vergleich der Kristallstrukturen einer Additions- und einer Substitutionsverbindung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 1. 31.)

*Hans-Joachim Schumacher* und *Gerhard Sprenger*, Der thermische Zerfall des Nitrylchlorids. Eine homogene Gasreaktion erster Ordnung. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 1. 31.)

*H. Ley* und *B. Arends*, Die Absorption des Carbonylchromophors im kurzwelligen Ultraviolett. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 15. 1. 31.)

# Über ein neues Bandensystem des Wasserstoffs und seine Erzeugungsbedingungen.

Von

**Z. Bay, W. Finkelnburg** und **W. Steiner.**

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 12. 30.)

In stark kondensierten Entladungen ($^1/_2\,\mu$F Kapazität) in Wasserstoff tritt eine im Gelb gelegene Gruppe des Viellinienspektrums sowie eine Anzahl weiterer über das ganze Spektrum verteilter Linien stark hervor, während das übrige Viellinienspektrum fast ganz verschwindet. Durch Messung der Abhängigkeit der Intensität von der Molekülkonzentration im Entladungsrohr wird nachgewiesen, dass die gelbe Gruppe zum $H_2$-Molekül gehören muss. Das ganze Spektrum wird mit einem 2-m-Gitter aufgenommen und die 140 stärksten Linien ausgemessen. Mit wenigen Ausnahmen sind die Linien noch nicht eingeordnet. Trotz zahlreicher exakt stimmender konstanter Differenzen gelingt die vollständige Bandenanalyse wegen der fehlenden schwachen Linien nicht, dagegen lässt sich zeigen, dass es sich um zwei Bandensysteme mit gemeinsamen Anfangs- oder Endterm handelt, und dass die Terme mit keinem der bekannten $H_2$-Terme identisch sind. Die Elektronensprünge der beiden Systeme haben die Grössen 2·1 und 2·6 Volt, woraus auf Übergänge zwischen zwei-, drei- und vierquantigen Niveaus geschlossen werden kann.

## 1. Einleitung.

Vor einiger Zeit haben zwei von uns[1]) bei Untersuchungen über das Verhalten der Spektren des Wasserstoffs bei verschiedenen Anregungsbedingungen gefunden, dass eine im wesentlichen zwischen 5836 und 5761 Å gelegene Gruppe des Viellinienspektrums bei kondensierter Entladung — es wurde damals mit einem Schwingungskreis mit variabler Kapazität gearbeitet — verstärkt auftritt, während das übrige Viellinienspektrum zurücktritt.

Bei der Fortsetzung der Untersuchung, über deren Ergebnisse wir hier berichten, sollten zunächst die günstigsten Erzeugungsbedingungen der „gelben Gruppe" festgestellt und die Gruppe selbst mit grosser Dispersion aufgenommen werden, um zu entscheiden, ob in ihr neue Linien auftreten oder nur solche des Viellinienspektrums verstärkt erscheinen. Durch Untersuchung der Abhängigkeit der Intensität der

[1]) Z. Bay und W. Steiner, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 239. 1928. Ebendort ältere Literatur.

gelben Gruppe von der Molekülkonzentration im Entladungsrohr sollte versucht werden, einen Schluss auf den Träger des Spektrums zu ziehen. Es sollte weiter das gesamte Viellinienspektrum auf sich ähnlich verhaltende Linien durchforscht werden, und endlich sollte untersucht werden, ob ein Zusammenhang der gelben Gruppe und der sich gleichartig verhaltenden Linien mit dem inzwischen weitgehend analysierten $H_2$-Spektrum bestände.

## 2. Experimentelles.

Um die Entladungsbedingungen übersichtlicher zu gestalten, wurde die elektrische Anordnung gegen früher wesentlich vereinfacht. Der Kondensator *C* (siehe Fig. 1), dessen Kapazität zwischen $10^{-2}$ und 8 $\mu$F variiert werden konnte, wurde durch eine Gleich- oder Wechselstrommaschine *M* auf 6000 Volt aufgeladen und entlud sich über die WIENsche Löschfunkenstrecke *F* durch die Entladungsröhre *E*. Diese war an eine Wasserstoff-Strömungsapparatur angeschlossen; gearbeitet wurde mit Drucken von 0·5 bis 5 mm *Hg*.

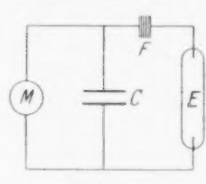


Fig. 1.

Durch gesonderte Untersuchungen des einen von uns[1]) wurde nun nachgewiesen, dass bei grosser Kapazität und geringer Selbstinduktion im Entladungskreis die Entladung des Kondensators durch die Röhre aperiodisch, also in einzelnen Stromstössen, erfolgt. Die Dauer und die mittlere Stromstärke dieser Stromstösse konnte dabei auf zwei verschiedenen Wegen, durch Beobachtung der Entladung mit Hilfe einer beweglichen Optik und auf rein elektrischem Wege, bestimmt werden. Das übereinstimmende Ergebnis ist das folgende:

Die von einer Druckänderung im Bereich 0·5 bis 5 mm *Hg* unabhängige Dauer der Entladung beträgt $10^{-5}$ Sekunden, sie nimmt mit Vergrösserung der Kapazität langsam zu.

Die mittlere Stromstärke der Stromstösse ist proportional der Kapazität; bei Vergrösserung der Kapazität von $10^{-2}$ auf 8 $\mu$F steigt die Stromstärke von 50 auf 1600 Amp.

Bei diesen Untersuchungen, die an Wasserstoff, Stickstoff und Neon vorgenommen wurden, ergab sich ferner, dass die spektrale Intensitätsverteilung nicht, wie früher angenommen, von dem Auftreten von Schwingungen abhängig ist, sondern allein eine Funktion

[1]) Z. BAY, Z. Physik, erscheint demnächst.

der Stromstärke der einzelnen Stromstösse ist. Die Aufnahmen wurden mit einem grossen Steinheil-Dreiprismen-Glasspektrographen gemacht; es wurden panchromatische Agfa-Platten verwandt.

Eine Übersicht über die beobachtete Intensitätsänderung der verschiedenen Wasserstoffspektren zueinander gibt Tabelle 1. Für die Anregung der gelben Gruppe waren Kapazitäten von $10^{-2}$ bis 0·5 $\mu$F am günstigsten, d. h. Stromstärken von 50 bis 200 Amp.

Tabelle 1.

| | | |
|---|---|---|
| Kontinuierliche Entladung | Stromstärke 50 bis 200 Milliamp. | Schwache Balmer-Serie<br>Viellinienspektrum<br>Starkes ultraviolettes Kontinuum |
| Stromstösse | Kapazität $10^{-2}$ bis 0·5 $\mu$F Stromstärke 50 bis 200 Amp. | Starke Balmer-Serie<br>Schwaches Viellinienspektrum, aber starke „gelbe Gruppe“<br>Schwaches ultraviolettes Kontinuum |
| | Kapazität 8 $\mu$F Stromstärke 1600 Amp. | Sehr starke, verbreiterte Balmer-Serie<br>Schwache gelbe Gruppe, sonst vom Viellinienspektrum nur stärkste Singulettlinien<br>Sichtbares Kontinuum von rot bis violett |

Fig. 2 zeigt die in Tabelle 1 beschriebenen Intensitätsänderungen. Die Aufnahmen *a* sind mit kontinuierlicher Entladung, *b* mit Stromstössen bei 0·5 $\mu$F Kapazität (günstigste Bedingung für gelbe Gruppe!) und *c* bei Stromstössen bei 8 $\mu$F Kapazität aufgenommen worden.

Um festzustellen, ob die gelbe Gruppe mit dem $H_2$-Molekül zusammenhängt, wurde das Intensitätsverhältnis von Viellinienspektrum zu Balmer-Serie in der gewöhnlichen Entladung und von gelber Gruppe zu Balmer-Serie in der Stossentladung in Abhängigkeit von der Atomkonzentration untersucht.

Die benutzte Apparatur zeigt Fig. 3. In dem Entladungsrohr $E_1$ wird der bei *A* einströmende, mit 2% $H_2O$-Dampf versetzte Wasserstoff durch einen Wechselstrom von 3000 Volt und 50 bis 150 Milliamp. angeregt. Die Atomkonzentration des von der Mitte von $E_1$ abgesaugten Gemisches von $H_2$-Molekülen und $H$-Atomen steigt jetzt natürlich mit wachsender Stromstärke. Dieses Gemisch, dessen Atomkonzentration bei *S* nach der von Wrede[1]) angegebenen Methode mit dem Diffusionsspalt gemessen wurde, wurde gleichzeitig durch

[1]) E. Wrede, Z. Instr. 48, 201. 1928.

$H_\gamma$ 4340 Å

$H_\beta$ 4861 Å

$H_\alpha$ 6562 Å

Fig. 2.

eine zweite Entladung zwischen den Elektroden $B$ und $C$ durch einen Wechselstrom von 3000 Volt mit der konstanten Stromstärke von 50 Milliamp. angeregt und das Spektrum photographiert. Es zeigte sich folgendes:

1. Bei gewöhnlicher Entladung geht die Intensität des Viellinienspektrums, wie nicht anders zu erwarten, mit steigender Atomkonzentration zurück, die der Balmer-Serie steigt entsprechend an.

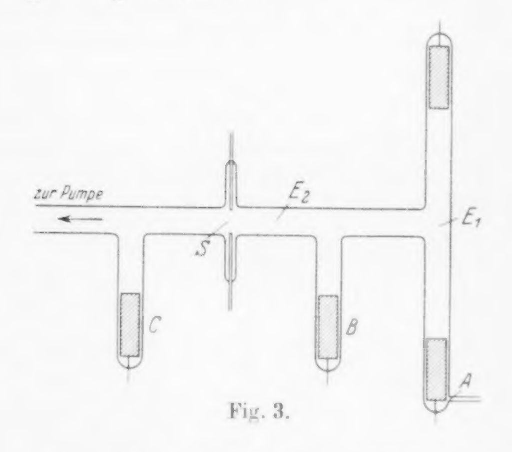



Fig. 3.

2. Bei Stossentladungen geht die Intensität der gelben Gruppe mit steigender Atomkonzentration ebenfalls gleichmässig zurück, während die der Balmer-Serie ansteigt.

Wir schliessen hieraus, dass die gelbe Gruppe wie das Viellinienspektrum mit dem $H_2$-Molekül zusammenhängen muss.

Mit der Wredeschen Methode wurde die Atomkonzentration in der Stossentladung trotz der überragenden Intensität der Balmer-Serie nie über 20% gemessen. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich dadurch, dass die Wredesche Spaltmethode nur Mittelwerte der Atomkonzentration ergibt. Da nun nur alle $10^{-2}$ Sekunden ein ein $10^{-5}$ Sekunden dauernder Stromstoss erfolgt, ist die „inaktive“ Zeit $10^3$mal so gross wie die Zeit, in der

ome erzeugt werden, so dass der niedrige Konzentrationsmittelwert wohl verständlich ist. Im Spektrum dagegen werden die tatsächlichen Konzentrationsverhältnisse während eines Stromstosses erfasst, wo sicher über 80 % der Moleküle dissoziiert sind, und wir haben daher das auch beobachtete Vorherrschen der BALMER-Serie zu erwarten. Der Gang der Intensität der gelben Gruppe mit der Atomkonzentration des in $E_2$ eintretenden Gemisches dagegen muss sich auch im zeitlichen Mittelwert widerspiegeln und tut das auch, wie der Versuch gezeigt hat.

### 3. Aufnahmen und Wellenlängenmessungen.

Zur genaueren Untersuchung wurde das Spektrum an dem neuen 2-m-Gitter unseres Instituts aufgenommen. Es ist dies ein kürzlich von der Firma Hilger geliefertes Konkavgitter von 2 m Krümmungsradius und $5 \times 6$ cm ausnutzbarer geteilter Fläche; das Auflösungsvermögen ist bestimmt durch die ausnutzbare Strichzahl von 50000. Das Gitter, zu dem die Firma Töpfer den Gitterträger, den Spalt und die Kasseteneinrichtung lieferte, wurde im Kellergeschoss des Instituts auf einen kräftigen Betonklotz montiert und durch thermisch isolierende Wände von dem Hauptraum abgetrennt, so dass ein abgeschlossener Gitterraum entstand, der durch eine als Lichtschleuse wirkende Doppeltür betreten werden kann. Die einzige sonstige Verbindung zwischen Gitter- und Vorraum bildet ein kleines Schiebefenster, durch das das Licht von der im Vorraum aufgebauten Apparatur auf den Spalt projiziert wird. Die Güte der ganzen Anordnung zeigte eine 24stündige Aufnahme, bei der infolge besonderer Verhältnisse die Temperatur im Vorraum um 10° C stieg, während die Schwankung im Gitterraum trotz des mehrfachen Betretens durch den kontrollierenden Beobachter nur 0·9° C betrug. Die Aufnahme zeigte denn auch ausgezeichnet scharfe Linien. Als Gitteraufstellung wurde die PASCHENsche gewählt, die für die Zwecke des Instituts, wo Präzisionswellenlängenmessungen nicht in Frage kommen, besonders geeignet erschien, weil die Apparatur feststehen bleibt und mit einer Exposition das gesamte Spektrum aufgenommen werden kann.

Da neben der ersten Ordnung (Dispersion etwa 7·7 Å/mm) besonders die dritte (Dispersion etwa 2·9 Å/mm) eine relativ grosse Lichtstärke besitzt, wurde die Justierung so ausgeführt, dass auch diese noch bis 8000 Å hin erfasst werden kann. Gearbeitet wird mit $6 \times 13$-cm-Platten aus extra dünnem Glas, die durch leichtes Anziehen von

Kordelschrauben und Andrücken mit Metallklammern die notwendige Krümmung erhalten. Vor der Kassettenaufstellung sind Blenden angeordnet, um verschiedene Spektren auf einer Platte aufnehmen zu können.

Im vorliegenden Fall wurde, um nicht zu lange belichten zu müssen, in erster Ordnung gearbeitet. Bei einer Kapazität von 200000 cm und 100 Stromstössen pro Sekunde erhielten wir dann gut durchexponierte Aufnahmen der gelben Gruppe in 24 Stunden; für den blauvioletten Teil des Spektrums genügten 10 Stunden. Die Belichtungszeiten für das als Vergleichsspektrum mit aufgenommene gewöhnliche Viellinienspektrum (5000 Volt, 200 Milliamp.) betrugen 4 und 2 Stunden. Fig. 4 zeigt eine linear etwa dreifache Vergrösserung




Fig. 4.

einer Aufnahme der gelben Gruppe. Der obere Teil der Figur zeigt das kondensierte Spektrum, der untere das gewöhnliche Viellinienspektrum.

Auf den Platten wurden nun an einer Messmaschine der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt [1]) diejenigen Linien des kondensierten Spektrums ausgemessen, die eine wesentliche Intensitätssteigerung gegenüber dem gewöhnlichen Viellinienspektrum zeigten oder ganz neu auftraten. Zur Eichung wurde eine grosse Zahl der von Finkeln-

[1]) Für die Erlaubnis zur Benutzung der Maschine sind wir Herrn Prof. Gehrcke zu Dank verpflichtet.

Tabelle 2.

| $\lambda$ in Å | $\nu$ in $cm^{-1}$ | $J_r$ | $J_k$ | $\lambda$ in Å | $\nu$ in $cm^{-1}$ | $J_r$ | $J_k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3925·970 | 25464·22 | 0 a | 3 | 5500·35 | 18175·62 | — | 4 |
| 3930·668 | 25433·79 | 0 a | 3 | 5512·976 | 18134·00 | 1 | 4 |
| 4026·607 | 24827·81 | 3 | 6 | 5527·20 | 18087·33 | — | 8 |
| 4054·377 | 24657·77 | 0 | 3 | 5529·870 | 18078·60 | 2 | 4 |
| 4077·884 | 24515·63 | 0 | 6 | 5560·239 | 17979·86 | 1 h | 9 |
| 4091·631 | 24433·26 | 0 | 3 | 5561·418 | 17976·02 | 1 a | 5 |
| 4097·60 | 24397·67 | — | 7 | 5564·506 | 17966·06 | 4 | 8 |
| 4113·796 | 24301·62 | 0 | 4 | 5569·53 | 17949·86 | — | 7 |
| 4115·935 | 24288·99 | 00 | 3 | 5572·402 | 17940·62 | 1 | 9 |
| 4131·989 | 24194·62 | 1 | 8 | 5579·41 | 17918·08 | 1 | 5 |
| 4139·59 | 24150·20 | — | 3 | | | 1 | |
| 4189·459 | 23862·73 | 2 | 6 | 5584·384 | 17902·12 | 0 | 9 |
| 4242·473 | 23564·54 | 0 | 6 | 5595·051 | 17867·99 | 0 | 7 |
| 4252·63 | 23508·27 | — | 4 | 5595·76 | 17865·73 | — | 2 |
| 4254·035 | 23500·50 | 1 | 6 | 5598·852 | 17855·86 | 0 | 6 |
| 4267·042 | 23428·87 | 1 | 2 | 5611·862 | 17814·46 | 1 | 8 |
| 4276·360 | 23377·81 | 0 a | 3 | 5617·53 | 17796·49 | — | 2 |
| 4281·815 | 23348·04 | 1 | 3 | 5627·435 | 17765·17 | 3 | 10 |
| 4292·589 | 23289·44 | 0 | 3 | 5634·38 | 17743·27 | 3 a | 7 d |
| 4305·820 | 23217·87 | 1 | 6 | | | 1 | |
| 4327·361 | 23102·30 | 1 | 4 | 5635·562 | 17739·54 | 1 | 6 |
| 4329·653 | 23090·07 | 1 | 4 | 5642·717 | 17717·06 | 3 a | 10 |
| 4330·25 | 23086·89 | — | 4 | 5646·76 | 17704·37 | — | 9 d |
| 4377·01 | 22840·30 | — | 3 | 5647·77 | 17701·20 | — | 9 |
| 4379·679 | 22826·33 | 00 | 4 | 5649·89 | 17694·56 | — | 3 |
| 4384·86 | 22799·36 | — | 6 | 5650·87 | 17691·49 | — | 4 |
| 4428·25 | 22575·97 | — | 3 | 5657·797 | 17669·81 | 2 | 6 |
| 4431·88 | 22557·47 | — | 2 | 5658·41 | 17667·92 | — | 4 |
| 4459·118 | 22419·69 | 2 | 7 | 5659·429 | 17664·73 | 1 | 10 |
| 4464·228 | 22394·03 | 2 | 8 | 5663·426 | 17652·27 | 00 | 7 |
| 4482·075 | 22304·85 | 1 | 5 | 5667·358 | 17640·02 | 1 | 10 |
| 4500·048 | 22215·78 | 1 | 6 | 5668·38 | 17636·84 | — | 7 |
| 4514·316 | 22145·56 | 3 | 6 | 5672·73 | 17623·32 | — | 10 |
| 4519·964 | 22117·89 | 3 | 4 | 5674·085 | 17619·11 | 1 | 8 |
| 4531·950 | 22059·39 | 1 | 3 | 5676·172 | 17612·63 | 1 | 4 |
| 4538·313 | 22028·47 | 2 | 8 | 5682·507 | 17593·01 | 3 | 10 |
| 4558·608 | 21930·39 | 4 | 8 | 5684·07 | 17588·16 | — | 10 |
| 4591·835 | 21771·71 | 2 | 4 | 5692·465 | 17562·23 | 3 | 8 |
| 4598·494 | 21740·18 | 3 | 8 | 5695·317 | 17553·43 | 1 | 6 |
| 4605·371 | 21707·72 | 2 | 4 | 5697·44 | 17546·88 | 2 a | 10 |
| 4640·479 | 21543·49 | 1 | 3 | | | 2 | |
| 4642·672 | 21533·31 | 1 | 3 | 5700·644 | 17537·02 | 4 | 10 |
| 4643·37 | 21530·07 | — | 2 | 5703·252 | 17529·00 | 5 | 10 |
| 4648·589 | 21505·90 | 1 h | 3 | 5703·760 | 17527·44 | 4 | 10 |
| 4723·844 | 21163·30 | 1 | 6 | 5708·568 | 17512·71 | 2 | 6 |
| 4728·893 | 21140·70 | 1 | 3 | 5713·144 | 17498·65 | 2 | 10 |
| 4756·948 | 21016·02 | 5 | 2 | 5716·005 | 17489·90 | 3 | 10 |
| 4758·446 | 21009·41 | 2 | 4 | 5724·615 | 17463·59 | 0 | 7 |
| 4786·207 | 20887·55 | 0 | 7 | 5725·876 | 17459·76 | 2 | 8 |
| 4792·544 | 20859·95 | 1 | 2 | 5730·22 | 17446·51 | — | 9 |
| 4807·305 | 20795·88 | 2 | 8 | 5738·05 | 17422·70 | — | 4 d |
| 4832·790 | 20686·22 | 5 | 6 | 5740·089 | 17416·51 | 3 | 6 |
| 5170·920 | 19333·54 | 0 | 4 | 5741·405 | 17412·52 | 1 a | 10 d |
| 5381·709 | 18576·31 | 0 | 2 | 5743·061 | 17407·51 | 1 | 4 |
| 5429·854 | 18411·60 | 0 | 5 | 5754·66 | 17372·41 | — | 6 |
| 5470·104 | 18276·13 | 00 | 3 | 5756·540 | 17366·74 | 1 | 10 |

Tabelle 2 (Fortsetzung).

| λ in Å | ν in cm⁻¹ | $J_v$ | $J_k$ | λ in Å | ν in cm⁻¹ | $J_v$ | $J_k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5757·350 | 17364·30 | 5 | 8 | 5811·498 | 17202·51 | 4 | 7 |
| 5760·392 | 17355·14 | 6 | 10 | 5819·38 | 17179·21 | — | 10 |
| 5766·00 | 17338·25 | { 2 | } 10 bl | 5824·560 | 17163·93 | 2 | 6 |
| | | { 3 | | 5831·016 | 17144·93 | 4 | 9 |
| 5766·989 | 17335·25 | 2 | 7 d | 5831·488 | 17143·53 | 0 | 5 |
| 5772·49 | 17318·76 | — | 7 | 5836·787 | 17127·97 | 1 | 4 d |
| 5776·79 | 17305·86 | — | 6 | 5839·064 | 17121·30 | 0 a | 4 d |
| 5778·984 | 17299·30 | 4 | 10 | 5847·281 | 17097·23 | 0 | 8 |
| 5791·78 | 17261·07 | — | 10 | 5851·623 | 17084·56 | 2 | 8 d |
| 5794·607 | 17252·65 | 2 | 10 | 5854·03 | 17077·53 | — | 3 |
| 5796·594 | 17246·74 | 1 | 5 | 5861·590 | 17055·50 | 1 | 4 |
| 5799·00 | 17239·58 | — | 8 | 5862·78 | 17052·04 | — | 2 |
| 5801·151 | 17233·19 | 2 h | 8 | 5894·12 | 16961·37 | — | 4 |
| 5804·677 | 17222·72 | 2 | 9 | 5917·77 | 16893·41 | — | 3 |
| 5807·680 | 17213·82 | 0 | 5 | | | | |

BURG[1]) oder GALE, MONK und LEE[2]) exakt gemessenen $H_2$-Linien mitgemessen. Der mittlere Fehler unserer Messungen ergab sich aus den Abweichungen von den zitierten Normalmessungen zu ±0·01 Å. Ein Vergleich unserer Werte mit den genannten Tabellen ergab, dass der grösste Teil der in der kondensierten Entladung sehr intensiven Linien auch in der gewöhnlichen Wasserstoffentladung enthalten ist, jedoch mit sehr geringer Intensität. In dem gelben, nur von GALE, MONK und LEE ausgemessenen Teil des Spektrums, in dem von diesen Beobachtern nur ein geringer Teil der schwachen Linien erfasst worden ist, war die Zahl der von uns ganz neu gemessenen Linien naturgemäss grösser. Bei den Linien, bei denen die Abweichung von den Normalmessungen innerhalb der Fehlergrenze lag, wurde der Wert aus den Tabellen von FINKELNBURG bzw. GALE, MONK und LEE als der genauere in unsere Tabellen aufgenommen. Die übrigen, bisher nicht gemessenen Linien wurden der Messgenauigkeit entsprechend mit zwei Stellen hinter dem Punkt verzeichnet, nachdem ein Vergleich mit KAYSERS Wellenlängentabellen ergeben hatte, dass es sich nicht um Verunreinigungen handeln konnte. In Tabelle 2 sind die Linien unseres kondensierten Wasserstoffspektrums zusammengestellt. Spalte 1 gibt die Wellenlänge in Å, Spalte 2 die auf das Vakuum reduzierte Wellenzahl in $cm^{-1}$, Spalte 3 die Intensität der Linie im gewöhnlichen Viellinienspektrum bei geringer Anregung ($J_v$) und Spalte 4 die Intensität in unserer kondensierten Entladung ($J_k$).

[1]) W. FINKELNBURG, Z. Physik **52**, 27. 1928. [2]) H. G. GALE, S. MONK und K. O. LEE, Astroph. J. **57**, 89. 1928.

## 4. Deutungsversuche.

Eine regelrechte Bandenanalyse und dadurch gesicherte Deutung des neuen Spektrums ist bisher nicht gelungen. Trotzdem glauben wir die vorläufigen Schlüsse auf den Träger des Spektrums und die daraus sich ergebenden Anhaltspunkte für die Deutung hier mitteilen zu sollen, da gerade die Geschichte der Erforschung des Wasserstoffmolekülspektrums gezeigt hat, wie wertvoll derartige erste Anhaltspunkte für die spätere genaue Analyse sein können.

Wichtig erscheint zunächst die Feststellung, dass unsere Linien nicht zu einem der von Finkelnburg und Mecke[1]) sowie Richardson[2]) und seinen Mitarbeitern analysierten $H_2$-Bandensystemen gehören. Ein Vergleich ergab, dass von den 140 gemessenen intensiven Linien unseres Spektrums nur elf bisher eingeordnet sind, von denen die Hälfte als blends deutlich erkennbar sind, während bei den übrigen die Möglichkeit, dass es sich um solche handelt, jedenfalls nicht ausgeschlossen ist. Wir haben es also durchweg mit noch nicht eingeordneten Linien zu tun.

Als zweites wurde versucht, eine Übersicht über die Struktur des Spektrums zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde, um durch die Überlagerung des gewöhnlichen Viellinienspektrums nicht gestört zu werden, unsere gemessenen Linien in eine Wellenzahlenskala eingetragen. Diese Figur, die leider ihrer Länge wegen hier nicht reproduziert werden kann, liess keinen Zweifel darüber, dass wir ein typisches Viellinienspektrum vor uns haben. Da das Spektrum nun zweifellos ein Spektrum des Wasserstoffs ist, kamen als Träger ausser dem gewöhnlichen angeregten $H_2$ nur doppelt angeregtes $H_2$, $H_2^-$, $H_3$ und $H_3^-$ in Betracht. Ganz abgesehen von der Frage, ob $H_2''$ und $H_2^-$ überhaupt Bandenspektren besitzen[3]) — Teller[4]) hält dies für sehr unwahrscheinlich — müssten diese Moleküle aber sämtlich wegen ihrer lockeren Bindung und des dadurch vergrösserten Kernabstandes ein im Vergleich zum einfach angeregten $H_2$ ganz wesentlich grösseres Trägheitsmoment besitzen, das sich durch Auftreten regelrechter Banden, zum mindesten aber durch Andeutung von Bandkanten be-

[1]) W. Finkelnburg und R. Mecke, Z. Physik **54**, 198, 597. 1929. [2]) O. W. Richardson und K. Das, Pr. Roy. Soc. **122**, 688. 1929. O. W. Richardson und P. M. Davidson, Pr. Roy. Soc. **123**, 54. 1929 ff. [3]) Es ist hier nicht von dem von Weizel (Z. Physik **65**, 456. 1930) besprochenen $H_2''$ mit dem Rumpf $2p\sigma\,^2\Sigma$ die Rede, sondern von einem höher doppelt angeregten, daher auch schwerer anregbaren $H_2''$. [4]) E. Teller, Z. Physik **61**, 458. 1930.

merkbar machen müsste. Eine Überschlagsrechnung zeigt dies noch genauer. Für das doppelt angeregte $H_2$ rechnet Teller mit einem Kernabstand von mindestens 2 Å, bei $H_2^+$ hat der einzige stabile Term einen Kernabstand von 4·5 Å. Da das Trägheitsmoment nun proportional $r^2$ geht, müssen wir beim doppelt angeregten $H_2$ Trägheitsmomente von der Grössenordnung der Hydride, beim $H_2^+$ gar von der Grössenordnung der Oxyde erwarten, d. h. beim $H_2''$ zum mindesten angedeutete, beim $H_2^+$ gut ausgebildete Bandkanten. Bei $H_3$ und $H_3^+$ müssten infolge der grösseren Masse Trägheitsmomente von mindestens gleicher Grössenordnung auftreten. Demgegenüber sind aber alle Versuche, in unserem Spektrum Bandkanten aufzufinden, erfolglos geblieben.

Wir kommen danach zu dem Schluss, dass unser Spektrum mit grosser Wahrscheinlichkeit zum $H_2$-Spektrum gehört, und zwar wegen seiner abnormen Anregungsbedingungen vielleicht als normalerweise verbotener Übergang aufzufassen ist.

Sehen wir uns unter diesem Gesichtspunkt die Struktur unseres Spektrums an, so fällt uns zunächst eine gewisse Ähnlichkeit zwischen der dominierenden „gelben Gruppe" und den sogenannten roten Fulcher-Banden, der Mitteldiagonale des $\alpha$-Systems ($3^3\Pi \rightarrow 2^3\Sigma$) auf. Da die gelbe Gruppe wegen ihrer ganzen Anordnung und ihrer gedrängten Struktur nicht als ein Glied eines Bandenzuges aufgefasst werden kann — zudem treten keine weiteren solchen Gruppen mit einiger Intensität auf —, so scheint die Deutung als Diagonalgruppe eines Bandensystems, bei dem oberer und unterer Elektronenterm ungefähr gleichen Kernabstand haben, tatsächlich am zwanglosesten.

Eine ganz andere Struktur zeigen die im Blauviolett liegenden, ausgedehnteren und linienärmeren Gruppen, die in ihrem ganzen Bau und mit ihrer angedeuteten Wiederholung einzelner Liniengruppen den Eindruck eines oder zweier überlagerter Bandenzüge machen. Wir hätten es also hier mit einem Bandensystem zu tun, bei dem oberer und unterer Elektronenterm einen sehr verschiedenen Kernabstand besitzen, etwa wie das $A$-System des $H_2$-Spektrums ($3^1\Pi \rightarrow 2^1\Sigma$).

Unser Spektrum besteht also mit einiger Wahrscheinlichkeit aus zwei verschiedenen Bandensystemen, von denen das der gelben Gruppe entsprechend der Lage im Spektrum einem Elektronensprung von 2·1 bis 2·2 Volt, das blauviolette einem solchen von etwa 2·6 Volt entspricht.

Bei diesem Stand der Dinge lag es nahe zu untersuchen, ob nicht irgendeiner der schon bekannten $H_2$-Terme als Anfangs- oder Endterm eines der beiden Bandensysteme auftritt. Eine eingehende Untersuchung zeigte jedoch, dass keine einzige der genau bekannten Schwingungsdifferenzen oder der aus den Kombinationsbeziehungen der Rotationslinien erhaltenen Differenzen in unserem Spektrum vorkommt. Wir haben es also anscheinend mit noch unbekannten Termen zu tun.

Trotzdem lassen sich für deren Deutung noch einige Anhaltspunkte gewinnen. Es wurde nämlich als erste Arbeit der eigentlichen Analyse das ganze Spektrum auf konstante Differenzen hin durchforscht, und dabei gelang es tatsächlich, 80% der gemessenen Linien durch konstante Differenzen miteinander zu verknüpfen, deren fast unwahrscheinliche Genauigkeit — es treten Abweichungen von nur wenigen 0·01 $cm^{-1}$ auf — jeden Zufall ausschliessen dürften. Tabelle 3

Tabelle 3.

| | | |
|---|---|---|
| 27636·60 (2) | 17855·86 (6) | 17701·20 (9) |
| *365·89* | *365·96* | *365·95* |
| 27270·71 (5) | 17489·90 (10) | 17335·25 (7) |
| | | 17612·63 (4) |
| | | *365·89* |
| | | 17246·74 (5) |
| 24515·63 (6) | 17644·73 (10) | 17588·16 (10) |
| *365·43* | *365·43* | *365·44* |
| 24150·20 (3) | 17299·30 (10) | 17222·72 (9) |
| 23508·27 (4) | 21707·72 (4) | 17765·17 (10) |
| *667·97* | *667·94* | *667·94* |
| 22840·30 (3) | 21039·78 (6) | 17097·23 (8) |

bringt als Beispiel einige der konstanten Differenzen, von denen mehrere Hundert gefunden wurden. Hinter den Wellenzahlen der Linien in $cm^{-1}$ sind in Klammern die Intensitäten angegeben; die Differenzen sind in Kursivschrift gedruckt. Trotzdem nun wegen der nicht mit erfassten schwachen Linien eine Einordnung in Banden nicht einwandfrei gelungen ist, zeigt das Auftreten zahlreicher gleicher Differenzen in dem gelben und dem blauvioletten Bandensystem, dass beide einen Term, der vermutlich der Endterm sein wird, gemeinsam haben müssen. Das Termschema unseres Spektrums dürfte also etwa das Aussehen von Fig. 5 haben. Die Grösse des Elektronensprunges $Z \rightarrow X$ dürfte dabei mit 2·6 Volt ziemlich sicher sein, während

die von $Y \to X$ nicht genau bestimmt werden kann, weil je nach der relativen Grösse der Kernschwingungen von $X$ und $Y$ die 0·0-Bande am lang- oder kurzwelligen Ende der gelben Gruppe liegt.

Versuchen wir nun — immer unter der wahrscheinlichen Annahme, dass es sich tatsächlich um einen Teil des $H_2$-Spektrums handelt — unsere drei zueinander festgelegten Terme in das $H_2$-Termschema[1]) einzusetzen, so sehen wir, dass als Endterm der Systeme nur ein zweiquantiger Term in Frage kommt, während die beiden oberen Terme drei- oder vierquantig sein können.

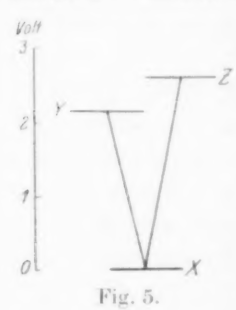


Fig. 5.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, dass die hier angeführten Anhaltspunkte für die Deutung unseres Spektrums keinen Anspruch auf Sicherheit machen können und wollen, doch lässt sich eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den von uns dargestellten Zusammenhang der Dinge wohl nicht bestreiten. Erst die genaue Analyse des Spektrums, die vorläufig an der experimentellen Schwierigkeit der Erfassung der schwachen Linien bzw. ihrer Trennung von den Linien des gewöhnlichen Viellinienspektrums scheitert, kann die endgültige Sicherheit bringen.

Herrn Prof. M. Bodenstein danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Überlassung der Institutsmittel, Herrn Prof. R. Mecke in Heidelberg für seinen Rat bei der Deutung des Spektrums. Wir danken ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Gewährung von Forschungsstipendien die Arbeit ermöglichte.

[1]) W. Finkelnburg, Z. Physik **62**, 624. 1930, **66**, 345. 1930.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Dezember 1930.

# Über Seidenfibroin. III[1]).

Von

**O. Kratky und S. Kuriyama.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 10. 30.)

Durch Deformation des frisch gewonnenen Sekrets verschiedener Seidenspinner konnten höhere Orientierungen als die Fasertextur erzwungen werden. Die Röntgenuntersuchung zeigte, dass die Seiden in zwei Typen eingeteilt werden können. Von jedem Typus wurde je ein Vertreter zur Bestimmung des Translationsgitters näher untersucht: Bombyx mori und Satonia. Unter den mit den Röntgenexperimenten verträglichen Gittern wurden jene ausgeschieden, deren berechnete Dichte (unter Zugrundelegung der Vorstellung von Alanyl-Glycyl-Hauptvalenzketten) von der gefundenen sehr weit abweicht. Es verblieben für Bombyx mori sechs, für Satonia ein Gitter.

## Einleitung.

Durch Anwendung einer Deformationsmethode[2]) ist es möglich, beim Vorliegen geeigneter polykristalliner Objekte höhere Orientierungen als die Fasertextur zu erzwingen und dadurch eine grosse Sicherheit bei der Auswertung der Röntgendiagramme zu erreichen. Im folgenden werden bei der Naturseide auf diesem Wege erzielte Fortschritte, über die der eine von uns bereits berichtet hat[1]), an Hand eines grösseren an Bombyx mori und Satonia gewonnenen Versuchsmaterials dargelegt.

Die Auswertung der Diagramme wird erschwert durch die starke Schleierung des kontinuierlichen Untergrunds, welche zur Folge hat, dass nur die stärkeren Interferenzen sichtbar werden. Ferner sind die Punkte teilweise sehr unscharf, wodurch die Sicherheit der Vermessung leidet. Diese Umstände führen zu einer Art der Strukturbestimmung, wie sie sonst nie durchgeführt wird: Die Verwendung des Rationalitäts-

[1]) II. Mitteilung: O. Kratky, Z. physikal. Ch. (B) 5, 297. 1929. I. Mitteilung: R. Brill, Lieb. Ann. **434**, 204. 1923. [2]) Bezüglich der historischen Entwicklung der Deformationsmethode vgl.: K. Weissenberg, Ann. Physik **69**, 421. 1921. H. Mark und G. v. Susich, Z. physikal. Ch. (B) 4, 131. 1929. Koll. Z. **46**, 11. 1928. R. O. Herzog und W. Jancke, Z. Physik **52**, 755. 1929. K. Weissenberg, Naturw. 17, 181. 1929. A. Burgeni und O. Kratky, Z. physikal. Ch. (B) 4, 401. 1929.

gesetzes ist nach Bestimmung der Faserperiode auf drei Horizontalkomponenten beschränkt, deren gegenseitige Lage durch eine Dreieckskonstruktion festgelegt wird. Eine Prüfung der so bestimmten Gitter in üblicher Weise durch Gegenüberstellung der gefundenen und — mit Hilfe der quadratischen Form — berechneten $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte wird hier mangels weiterer, mit ausreichender Genauigkeit bestimmbarer Horizontalkomponenten illusorisch.

Eine Einengung der sich ergebenden vielen Lösungen kann mit Hilfe der röntgenographischen Goniometrierung (Bestimmung der Verteilung der Repräsentationspunkte auf der Lagenkugel) und der Dichte (bei bekannter chemischer Formel) vorgenommen werden.

Durch diese, auf möglichst breiter Basis geführte Diskussion sollte eine Grundlage für weitere Untersuchungen gewonnen werden.

## Herstellung der Präparate mit höherer Orientierung.

Es wurden spinnreife Seidenraupen verschiedener Sorten dekapitiert, die Drüse samt Inhalt herauspräpariert, mit verdünnter Essigsäure befeuchtet und hierauf durch in gleicher Richtung vorgenommene Dehnung und Walzung stark deformiert. Aus dem Inhalt der wenige Zentimeter langen und 1 bis 2 mm dicken Spinndrüse wird so ein dünner Film von 1 bis 2 m Länge und 2 bis 3 mm Breite hergestellt. Die äussere Hülle wird meist beim Deformationsvorgang abgestreift. Nachträgliche Pressungen haben sich als günstig erwiesen. Wesentlich ist die Verwendung des frisch gewonnenen Sekrets. Das gealterte Sekret ist ebenso wie der fertige Seidenfaden wenig deformierbar.

## Die Röntgenanalyse.

Die Untersuchung wird mit *Cu*-Strahlung bei einer Röhrenspannung von 35 Kilovolt effektiv durchgeführt.

Es zeigte sich, dass die von Bombyx mori gewonnene und die als Tussah im Handel befindliche Seide dem gleichen Typus angehören und in erster Näherung identische Diagramme liefern. Ferner zeigen die Seiden von Thelea polyphemus, Satonia, Pavonia und Jamamai untereinander sicher nur geringe Unterschiede. Dagegen sind die Seiden des ersten Typus von denen des zweiten Typus verschieden, ein Ergebnis, zu dem auch schon R. Brill gekommen war.

Wir besprechen von beiden Typen je einen Vertreter.

## I. Bombyx mori.

Fig. 1 ist das bekannte Faserdiagramm dieser Seide. Fig. 2 zeigt Aufnahmen eines höher orientierten Präparats bei Durchstrahlung in den drei ausgezeichneten aufeinander normalen Richtungen. Fig. 3 ist eine Basisschwenkaufnahme nach der Methode von HENGSTENBERG[1]).

Die erreichte höhere Ordnung der Kristallite war eine vorzügliche. Man erkennt dies am besten an folgendem:

Würde eine gewöhnliche Fasertextur nach der Dehnungsrichtung vorliegen, so müssten die Diagramme Fig. 2a und 2b identisch sein,

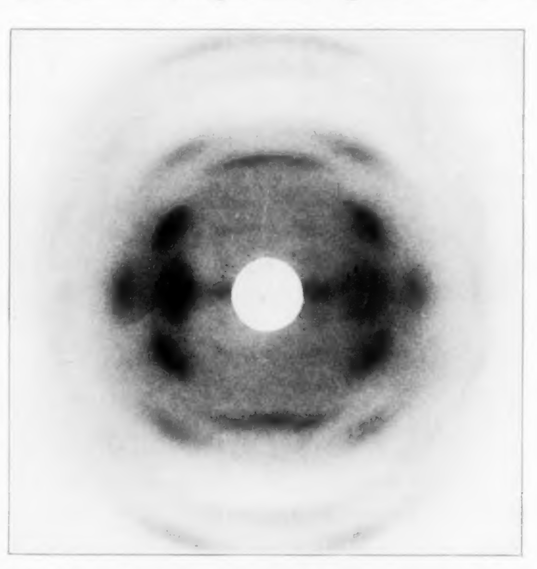


Fig. 1. Faserdiagramm von Bombyx mori. $r = 36{\cdot}2$ mm.

da sie beide bei Durchleuchtung normal zu dieser Richtung erhalten wurden. Tatsächlich haben die beiden Aufnahmen keinen der starken Punkte des Äquators und der ersten Schichtlinie, nämlich $A_1$, $A_2$, $A_3$, $A_4$, $I_2$ und $I_3$ gemeinsam. Im ersten Diagramm sind $A_1$, $A_2$, $A_4$ und $I_2$ sichtbar, während die anderen Punkte nicht mit merklicher Intensität auftreten. Im zweiten Diagramm kehren sich die Verhältnisse um. Ferner würde die Durchleuchtung parallel der Dehnungsrichtung bei Fasertextur ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm ergeben. In unserem Falle sind hingegen, wie Fig. 2c zeigt, die Kreise in einzelne Bogenstücke aufgelöst.

[1]) J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. 69, 271. 1928.

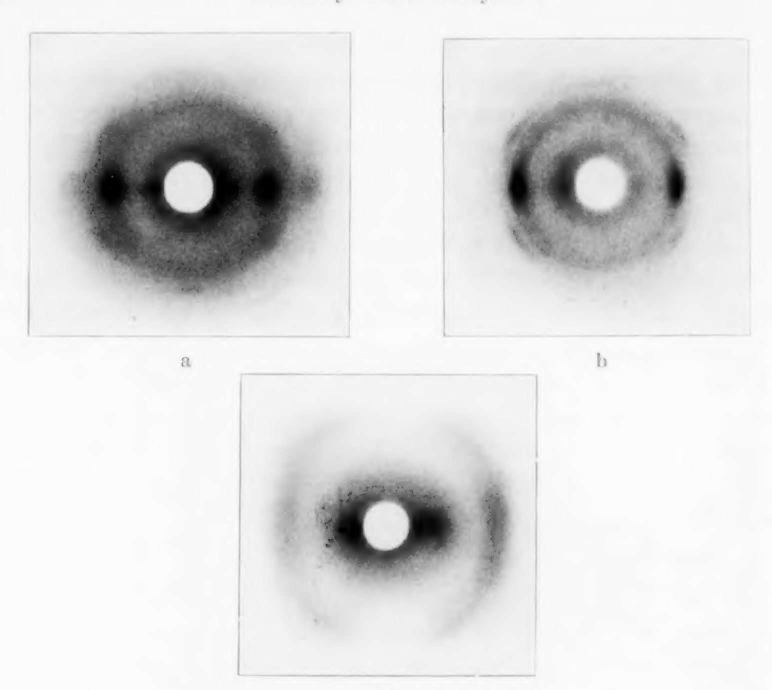



Fig. 2. Diagramme höher orientierter Bombyx mori bei Durchleuchtung in drei auf-einander normalen Richtungen. a) Normal zur Walzrichtung, parallel zur Walzebene. $r = 30{\cdot}2$. Sichtbare Interferenzen: $A_1$, $A_2$, $A_4$, $I_2$. b) Normal zur Walzrichtung, normal zur Walzebene. $r = 29{\cdot}4$. Sichtbare Interferenzen: $A_3$, $I_3$. c) Parallel zur Walzrichtung, parallel zur Walzebene. $r = 39{\cdot}2$. Sichtbare Interferenzen $A_1$, $A_2$, $A_3$

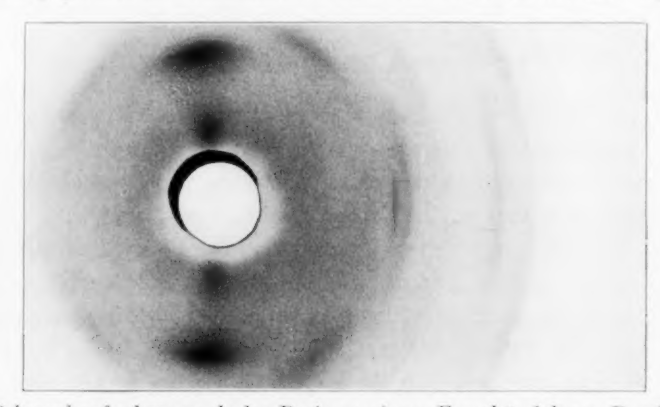


Fig. 3. Schwenkaufnahme nach der Basis an einem Faserbündel von Bombyx mori (Methode HENGSTENBERG). Zylindrischer Film mit $r = 57{\cdot}3$. Auf der horizontalen Mittellinie ist die zweite Ordnung der Basis sichtbar.

**1. Bestimmung der Glanzwinkel und Horizontalkomponenten.**

Die Berechnung der Glanzwinkel erfolgte nach Vermessung an einer grösseren Anzahl von Aufnahmen. Die Punkte $A_2$ und $I_2$ liessen sich auf den Faserdiagrammen nicht vermessen, da sie sich zum grossen Teil mit $A_3$ bzw. $I_3$ überdecken. Bei den Diagrammen der höher orientierten Präparate treten die kollidierenden Punkte dagegen nicht zusammen auf (Fig. 2a und 2b), so dass eine genaue Vermessung möglich wird.

Tabelle 1. Glanzwinkel, Horizontalkomponenten und Indizierung bei Bombyx mori.

| Punkt | $\sin\frac{\vartheta}{2}$ | Horizontal-komponenten | Breite, Intensität | | Indizierung | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | I | V | XI |
| $A_1$ | 0·084 | 0·084 | breit, | st. | 100 | 100 | 100 |
| $A_2$ | 0·168 | 0·168 | „ | st. | 200 | 200 | 210 |
| $A_3$ | 0·178 | 0·178 | scharf, | sst. | 010 | 020 | 020 |
| $A_4$ | 0·251 | 0·251 | breit, | m. | 300 | 300 | 300 |
| $A_5$ | 0·324 | 0·324 | scharf, | schw. | 220 | 330 | 410 |
| $I_1$ | 0·137 | 0·080 | mittel, | schw. | 101 | 101 | 101 |
| $I_2$ | 0·197 | 0·163 | breit, | m. | 201 | 201 | 211 |
| $I_3$ | 0·213 | 0·182 | scharf, | st. | 011 | 021 | 021 |
| $I_4$ | 0·342 | 0·324 | „ | schw. | 221 | 331 | 411 |
| $II_1$ | 0·234 | 0·074 | „ | m. | 102 | 102 | 102 |
| $II_2$ | 0·278 | 0·168 | mittel, | m. | 202 | 202 | 212 |
| $II_3$ | 0·331 | 0·246 | scharf, | schw. | 302 | 302 | 302 |
| $III_1$ | 0·344 | 0·087 | mittel, | schw. | 103 | 103 | 103 |
| $III_2$ | 0·374 | 0·170 | „ | st. | 203 | 203 | 213 |
| Basis ($II$) | 0·222 | 0 | scharf, | m. | 002 | 002 | 002 |

$A_2$ und $I_2$ sind wohl aus dem genannten Grunde von R. Brill, der nur Faserdiagramme zur Verfügung hatte, noch nicht angegeben worden. Ebenso ist der schwache Punkt $I_1$ neu hinzugekommen. In Tabelle 1 ist das Ergebnis zusammengestellt. Einige sehr schwache verschwommene, eben noch sichtbare Punkte, die sich jedoch nur ungenau lokalisieren lassen, wurden nicht aufgenommen. Wir heben hervor, dass die Basis nur in zweiter Ordnung auftritt.

Für die in die Faserachse fallende Translationsperiode ($c$-Achse) ergibt sich aus senkrechten Aufnahmen ein Wert von

$$c = 6{\cdot}95 \pm 0{\cdot}25.$$

In Übereinstimmung damit gibt die Vermessung der Schwenkaufnahme nach der Methode von HENGSTENBERG den gleichen Netzebenenabstand der Basis.

Für die weitere Diskussion ist es zweckmässig, die Horizontalkomponenten $\chi$ zu ermitteln, das sind die Projektionen der Vektoren des reziproken Gitters in die zur $c$-Achse normale Ebene. Die Berechnung wurde mit Hilfe des Mittelwertes für $c$ durchgeführt (Tabelle 1).

**2. Bestimmung der Symmetrie der Anisotropie.**

Aus der Symmetrie der Aufnahmen Fig. 2a, 2b und 2c einerseits (rechts wie links, oben wie unten) und ihrer Unterschiedlichkeit anderseits folgt unmittelbar rhombisch-holoedrische Symmetrie der Anisotropie. Die zweizähligen Achsen fallen mit den Durchleuchtungsrichtungen zusammen. Dieses Ergebnis war nach der vorangegangenen Deformation zu erwarten.

**3. Röntgenographische Goniometrierung.**

Die im wesentlichen aus den Fig. 1 bis 3 ersichtlichen Ergebnisse lassen sich zusammenfassen wie folgt:

a) Die Basis kommt nur in Lagen normal oder annähernd normal zur Dehnungsrichtung vor. Dies kann man aus dem Diagramm Fig. 3 ersehen, welches eine Schwenkaufnahme an einem Faserbündel nach der normal zur Dehnungsrichtung liegenden Ebene darstellt. Die Bogenlänge des Basisreflexes gibt die Streuung um die Mittellage.

b) Die Äquatorebenen zeigen in der Richtung des Meridians etwa die gleiche Streuung wie die Basis, stehen also innerhalb der Fehlergrenzen normal auf der Basis (Fig. 2a und 2b).

c) Die Ebenen $A_1$ und $A_2$ schliessen mit der Folienebene Winkel bis höchstens 20° ein. Sie können untereinander daher Winkel bis höchstens 40° einschliessen, und könnten auch Reflexe erster und zweiter Ordnung ein und derselben Ebene sein.

d) $A_3$ schliesst mit der Folienebene einen Winkel ein, der zwischen 60° und 75° liegt. Kleinere oder grössere Werte sind sehr unwahrscheinlich. Die obigen Angaben c) und d) beziehen sich auf die wahrscheinliche Lage des Maximums. Bei der Lokalisierung auf den ziemlich langen Kreisbogen der Fig. 2c wird man als Hilfsmittel den Umstand heranziehen, dass die Streuung für alle Punkte wegen der Zusammengehörigkeit zum selben Gitter gleich gross ist. Ferner muss man bedenken, dass zu jedem Maximum, welches nicht in die Richtung einer Symmetralen fällt, ein spiegelbildlich liegendes ent-

steht. Durch Superposition kann dann zwischen beiden ein neues Maximum entstehen (zusammengesetztes Maximum). Trotz der durch letzteren Umstand bedingten Unsicherheit ist die Lokalisierung innerhalb der gegebenen Grenzen möglich.

Ausser durch die Fig. 2c wird obiges Ergebnis noch gestützt durch Fig. 2a und 2b. Auf der ersteren treten $A_1$, $A_2$ und $A_4$ auf, nicht dagegen $A_3$, was darauf schliessen lässt, dass die ersteren Punkte einen kleinen Winkel mit der Folienebene einschliessen, $A_3$ hingegen einen grossen Winkel (nahe an 90°). Fig. 2b, wo sich die Verhältnisse umkehren, führt zum gleichen Schluss.

Aus *c* und *d* folgt, dass $A_1$ und $A_2$ mit $A_3$ Winkel über 40° einschliessen.

e) Für einige Schichtlinienpunkte lässt sich die Zugehörigkeit (gleiche *h*, *k*-Indexkombination) zu bestimmten Äquatorpunkten mit grosser Wahrscheinlichkeit angeben. Und zwar gehört $I_2$ zu $A_2$ und $I_3$ zu $A_3$, denn

1. die Horizontalkomponenten stimmen überein.

2. $A_2$ ist verschwommen, $A_3$ ist scharf. Entsprechend ist auch $I_2$ verschwommen und $I_3$ scharf.

3. Wie oben schon erwähnt, treten auf Fig. 2a $A_2$ und $I_2$ auf, hingegen fehlen $A_3$ und $I_3$. Auf Fig. 2b kehren die Verhältnisse sich um.

Dieses Zusammenvorkommen ist bei gleicher *h*, *k*-Indexkombination sofort verständlich.

### 4. Bestimmung der Kristallitanordnung und des Translationsgitters.

Bei dem von R. Brill seinerzeit auf Grund gewöhnlicher Faserdiagramme aufgestellten Elementarkörper schliessen die hier mit $A_4$ und $A_3$ bezeichneten Ebenen miteinander einen Winkel von 24° ein. Aus Punkt d) des vorigen Abschnitts ergibt sich, dass dieser Winkel grösser ist, so dass das Brillsche Ergebnis modifiziert werden muss. Wir nehmen eine Neubestimmung des Translationsgitters vor.

Aus Punkt b) des vorigen Abschnitts folgt, dass die Symmetrie der Einzelkristallite mindestens monoklin ist und die ausgezeichnete (d. h. auf den beiden anderen Achsen senkrecht stehende) Achse parallel der Dehnungsrichtung verläuft.

Für unsere weiteren Überlegungen bedienen wir uns des reziproken Gitters. Da der Basisvektor bekannt ist, und die beiden anderen Vektoren in der dazu normalen Ebene liegen müssen, brauchen wir nurmehr das reziproke Netz in dieser Ebene zu ermitteln.

Tabelle 2.
Einteilung der Horizontalkomponenten bei Bombyx mori.

| $\chi$ | Zugehörige Punkte |
|---|---|
| 0·084 | $A_1$, $I_1$, $II_1$, $III_1$ |
| 0·168 | $A_2$, $I_2$, $II_2$, $III_2$ |
| 0·178 | $A_3$, $I_3$ |
| 0·251 | $A_4$, $II_3$, |
| 0·324 | $A_5$, $I_4$ |

Wir nehmen vorher eine Sichtung der Horizontalkomponenten, also aller in das Netz einzuordnenden Vektoren vor. Es ergibt sich zwanglos eine Aufteilung in fünf Gruppen, wie Tabelle 2 zeigt.

Wir wollen nun zwei Möglichkeiten gesondert behandeln.

a) die Punkte der ersten und zweiten Gruppe entsprechen den Reflexen erster und zweiter Ordnung derselben Ebenenserie;

b) die Punkte der ersten und zweiten Gruppe entsprechen verschiedenen Richtungen.

Unter der Annahme, dass den intensiven Reflexen niedere Indices entsprechen, können wir für den Fall a sämtliche möglichen Netze, in welchen sich alle Horizontalkomponenten unterbringen lassen, in der Weise finden, dass wir aus den Vektoren $A_1$, $A_3$ und $A_5$ bzw. Bruchteilen oder Vielfachen davon Dreiecke konstruieren. Durch jedes Dreieck ist ein Netz charakterisiert, indem die Grundvektoren und ihre Winkel festgelegt sind. Wenn auch die Horizontalkomponente von $A_5$ nur äusserst schwache und nicht sehr sicher vermessbare Interferenzen aufweist, kann doch als sichergestellt gelten, dass $A_5$ einer anderen Gitterrichtung entspricht als $A_1$ bis $A_4$. Die Ungenauigkeit wird sich dahin auswirken, dass der sich ergebende Winkel zwischen $A_1$ und $A_5$ mit einem entsprechenden Fehler behaftet ist[1]). Nimmt man an, dass

[1]) In diesem Punkte wurde etwas weiter gegangen, als in der bereits erschienenen vorläufigen Mitteilung. Dort hiess es: „Rühren $A_1$ und $A_2$ von derselben Netzebenenschar her, dann kann man alle Horizontalkomponenten (von den sehr schwachen und höchst unsicher vermessbaren Punkten abgesehen) als das ein- oder vielfache von nur zweien auffassen. Dann wird die Verwendung des Rationalitätsgesetzes bei Aufstellung des Gitters überhaupt unmöglich und seine Bestimmung ist bestenfalls mit derselben Genauigkeit durchführbar wie die röntgenographische Goniometrierung (Festlegung der Intensitätsmaxima auf der Lagenkugel).“ Eine Modifikation dieser Auffassung wurde insofern vorgenommen, als durch Verbesserung des Aufnahmematerials bei der Vermessung dieser schwachen Interferenzen ($A_5$ und $I_4$) doch einige Sicherheit erreicht werden konnte, so dass es nunmehr berechtigt erscheint, bei Verfolgung dieses Falles nicht allein die röntgenographische Goniometrierung, sondern doch das Rationalitätsgesetz mit zugrunde zu legen.

die grössten Netzebenenabstände den dem kleinsten Glanzwinkel zugehörigen Abstand nicht wesentlich übersteigen, so findet man zehn mit dem Ergebnis der röntgenographischen Goniometrierung (speziell $\sphericalangle A_1 A_4 > 40°$) im Einklang stehende Möglichkeiten; sie sind in Tabelle 3 unter I bis X verzeichnet. In der ersten Spalte sind die Seiten des Grunddreieckes angegeben. Aus diesen errechnet man Achsen, Winkel und Volumen des Elementarkörpers, wie in den weiteren Spalten angegeben.

Tabelle 3. Elementarkörper von Bombyx mori.

| | Grundvektoren | | | Achsen | | | $\gamma$ | $V = abc \sin\gamma$ in Å³ | $n$ | $d$ = Dichte |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $a$ | $b$ | $c$ | | | | |
| I | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$ | $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$ | 10·1 | 4·72 | 6·95 | 66° 2′ | 302 | 2 | 1·40 |
| II | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$ | $2\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$ | 10·45 | 4·95 | 6·95 | 61° 10′ | 315 | 2 | 1·34 |
| III | $2\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$ | 13·5 | 6·37 | 6·95 | 42° 40′ | 404 | 2 | 1·04 |
| IV | $3\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$ | 9·24 | 4·36 | 6·95 | 83° 30′ | 213 | 2 | 1·98 |
| V | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$ | $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$ | $\frac{1}{3}\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$ | 9·40 | 8·92 | 6·95 | 76° 40′ | 564 | 4 | 1·49 |
| VI | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$ | $\frac{2}{3}\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$ | 11·52 | 8·98 | 6·95 | 52° 40′ | 572 | 4 | 1·48 |
| VII | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$ | $\frac{3}{2}\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$ | 11·37 | 10·74 | 6·95 | 126° 20′ | 685 | 4 | 1·23 |
| VIII | $4\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$ | 17·70 | 4·60 | 6·95 | 31° 10′ | 292 | 2 | 1·44 |
| IX | $2\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$ | $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$ | 11·1 | 5·20 | 6·95 | 56° 0′ | 333 | 2 | 1·27 |
| X | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$ | $\frac{3}{4}\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$ | 17·05 | 17·71 | 6·95 | 147° 30′ | 1129 | 8 | 1·50 |
| XI | $2\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$ | $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$ | $\left(\frac{1}{D}\right)_{A_2}$ | 9·60 | 9·02 | 6·95 | 73° 52′ | 576 | 4 | 1·47 |

Um unter diesen Fällen weiter einzuengen, nehmen wir den Vergleich der unmittelbar und röntgenographisch bestimmten Dichte zu Hilfe. Zur Berechnung der letzteren legen wir für die Minimalformel das Gewicht $M = 128$ zugrunde. Wir stützen uns dabei auf die unter Zuhilfenahme der quantitativen Ergebnisse der chemischen Analyse

gewonnene Anschauung von R. BRILL[1]) sowie K. H. MEYER und H. MARK[2]), nach welch letzteren der kristallisierte Anteil des Seidenfibroins ein Alanyl-Glycyl-Polypeptid darstellt. Neuerdings hat diese Ansicht auf Grund rein chemischer Untersuchungen von ST. GOLDSCHMIDT und K. STRAUSS[3]) an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Wir erhalten dann nach der bekannten Formel

$$V \cdot d = \frac{M \cdot n}{N_L}$$

die Dichten der letzten Spalten in Tabelle 3. Durch direkte Messung ergeben sich — wie in der Literatur angegeben — für die Dichte Werte zwischen 1·33 und 1·46. An getrockneten Fäden angestellte eigene Messungen bewegen sich im gleichen Intervall. Diese Zahlen lassen zunächst keinen Schluss auf die Dichte des kristallisierten Anteils zu. In Tabelle 4 sind nun die Dichten einiger Aminosäuren und Peptide[3]) zusammengestellt. Sämtliche Werte liegen — vom ersten Glied, dem Glycin abgesehen — zwischen 1·40 und 1·48, so dass wir den Eindruck gewinnen, dass dieser Bereich für die meisten Aminosäuren typisch ist. Wenn wir auch noch ausserhalb dieses Intervalls gelegene Dichten als möglich zulassen, so können wir doch die Fälle III, IV, VII und IX ohne weiteres ausschliessen, so dass I, II, V, VI, VIII und X zur Diskussion stehen.

Tabelle 4. Dichten einiger Aminosäuren und Peptide.

| Substanz | Dichte |
|---|---|
| Glycin | 1·60 |
| Alanin | 1·40 |
| Tyrosin | 1·456 |
| Dipeptid Alanin-Glycin | 1·435 |
| Tripeptid Glycin-Alanin-Glycin | 1·48 |
| Tetrapeptid Alanin-Glycin-Alanin-Glycin | 1·455 |

Aus allen diesen Gittern lassen sich mit dem Ergebnis der Goniometrierung im Einklang stehende Kristallitanordnungen aufbauen. Wir greifen als Beispiel die Fälle I und V heraus.

In Fig. 4 ist die zur $c$-Achse normale Ebene des reziproken Gitters dargestellt. Die voll gezeichneten Pfeile gehören zu einem Gitter zu-

[1]) R. BRILL, loc. cit. [2]) K. H. MEYER und H. MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1932. 1928. [3]) ST. GOLDSCHMIDT und K. STRAUSS, Lieb. Ann. **480**, 263. 1930.
[3]) Die Dichten der Peptide wurden von Fräulein A. DOBRY im hiesigen Institut bestimmt (Dissertation Berlin 1930).

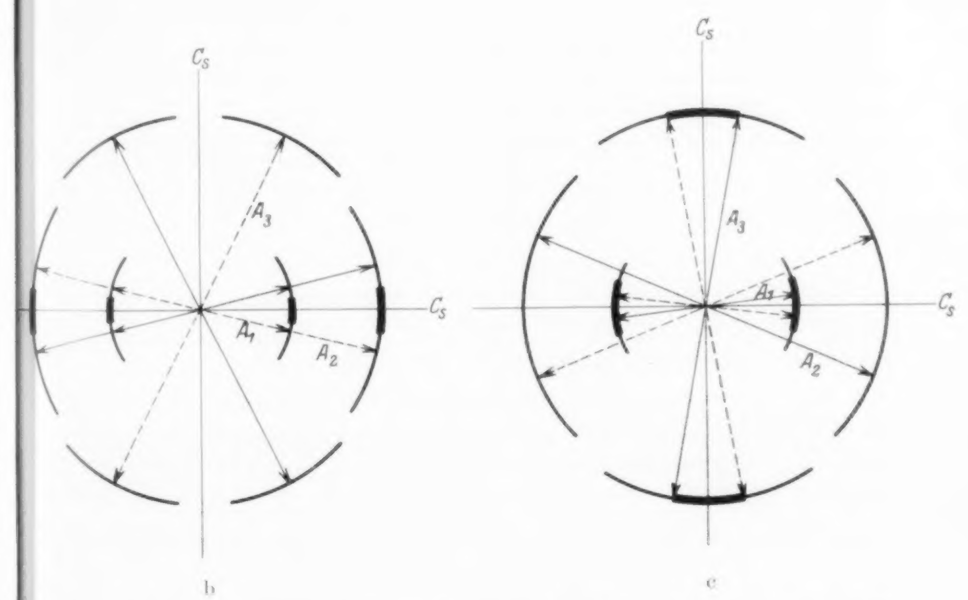



Fig. 4. Zur $c$-Achse normale Ebene des reziproken Gitters bei I, V und XI. Die vollen Pfeile sind die Vektoren *einer* Kristallitlage, die gestrichelten Pfeile die der spiegelbildlich gelegenen. Die Kreisbogen deuten die Streuung an.

sammen, die gestrichelten zum spiegelbildlich liegenden. Die Endpunkte der Pfeile entsprechen genähert dem idealen Röntgendiagramm, das man bei Durchleuchtung parallel der $c$-Achse erhalten würde (Fig. 2c). Bei realer Anordnung werden die Punkte auf den DEBYE-SCHERRER-Kreisen gleich weit nach rechts und links verschmiert. Es kommen ferner, wie schon erwähnt, Superpositionen und daher neue Maxima zustande. Man sieht, dass die Kreise in Fig. 4a und 4b durchaus dem Diagramm Fig. 2c entsprechen. Es stehen also beide Elementarkörper I und V mit dem Röntgenbefund im Einklang. In gleicher Weise lässt sich dies für II, VI, VIII und X zeigen. Eine Entscheidung unter diesen sechs Fällen ist vorläufig auf diesem Wege nicht zu erbringen. Die Indizierung für die beiden Beispiele I und V ist auf Tabelle 1 zu ersehen.

Wir gehen nun zum Fall b über. Nach obigem ist dann das Grunddreieck aus den Vektoren $A_1$, $A_2$ und $A_3$ zu konstruieren. Es ergeben sich sechs einfache Möglichkeiten. Scheiden wir jene Gitter aus, welche zu stark abweichender Dichte führen und in welche sich der Vektor $A_5$ nicht einordnen lässt, so bleibt nurmehr der Fall XI der Tabelle 3 übrig. Versuchen wir mit diesem Elementarkörper eine mit dem Röntgendiagramm verträgliche Anordnung aufzubauen, so stossen wir, wie Fig. 4c zeigt[1], auf Schwierigkeiten. Es ist nicht möglich, eine Stellung der Gitter aufzufinden, welche mit Fig. 2c im Einklang steht. Wir sind daher berechtigt, diese Möglichkeit auszuschliessen, um so mehr, als die unter a genannten Fälle mit den Experimenten in bestem Einklang stehen.

### 5. Einige Folgerungen der gewonnenen Ergebnisse.

Mit dem Strukturmodell von K. H. MEYER und H. MARK ist unser Ergebnis verträglich. Die Abstände der Hauptvalenzketten liegen in allen Fällen zwischen 4·5 und 6·1 Å.

Die Annahme zweier kristallisierter Bestandteile sei vorerst zurückgestellt, und zwar solange, als es weiter möglich ist, alle Experimente mit der Annahme einer kristallisierten Phase in Einklang zu bringen.

Auf eine auffällige Erscheinung sei noch hingewiesen. $A_3$ sowie alle Ebenen mit der gleichen Horizontalkomponente (bzw. einem Bruchteil oder Vielfachen) geben scharfe Interferenzen, dagegen

[1]) Dieser Fall wurde in der vorläufigen Mitteilung diskutiert und auf die gleiche Schwierigkeit besonders hingewiesen.

liefern $A_1$ und $A_2$ und die zugehörigen Ebenen unscharfe breite Interferenzen. Man gelangt im Hinblick auf den Umstand, dass die Ebenen mit scharfen Interferenzen zur Folienebene annähernd normal stehen, die Ebenen mit breiten Interferenzen annähernd parallel, zur Vorstellung einer sehr ausgeprägten Kristallitform (sehr flache Schachtel) oder, wie man zunächst vermuten könnte, zu einer prinzipiellen Abweichung von der strengen Translation in einer Richtung. Sollte man bei den weiteren Untersuchungen zu dieser Entscheidung gelangen, so wäre dies im Zusammenhang mit der von K. H. Meyer und H. Mark[1]) vertretenen chemischen Konstitutionsauffassung der Seide von besonderer Bedeutung.

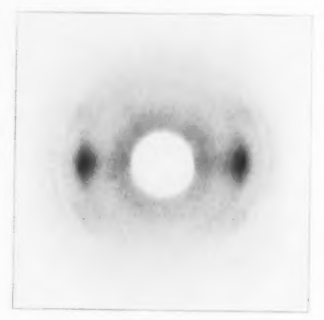


Fig. 5.
Faserdiagramm von Bombyx mori, aufgenommenen nach längerem Lagern in Essigsäure.

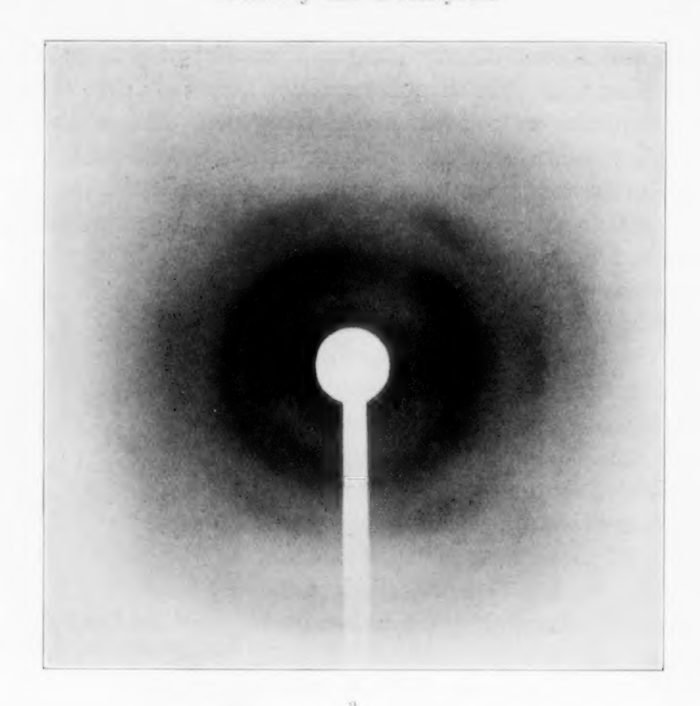
In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass Seide, welche längere Zeit in konzentrierter Essigsäure gelagert hatte, das Diagramm Fig. 5 ergibt. Es hat grosse Ähnlichkeit mit Fig. 2b, indem die Punkte $A_1$, $A_2$ und $A_4$ bedeutend geschwächt sind. Es ist auffallend, dass nur die verbreiterten Punkte von dieser Intensitätsänderung betroffen werden. Ähnliche Erscheinungen treten, wie bereits bekannt, beim Behandeln mit Ameisensäure ein[2]). Eine gesicherte Deutung für diesen Effekt kann vorläufig nicht gegeben werden.

## II. Satonia.

Der Gang der Analyse war der gleiche wie bei Bombix mori und wir können daher die Darstellung kürzer fassen. Die Fig. 6 zeigt entsprechende Aufnahmen wie bei Bombyx mori. Die erreichte Ordnung war ebenfalls eine sehr gute.

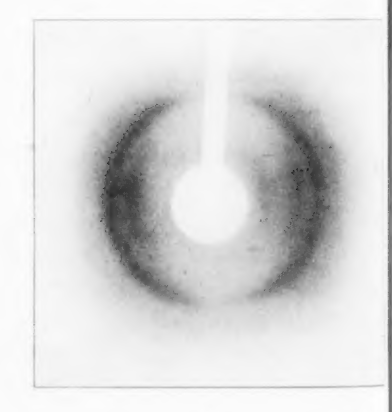
Die Bestimmung der Glanzwinkel und Horizontalkomponenten führte zu dem in Tabelle 5 zusammengestellten Ergebnis. Es ist möglich, dass ausser den angegebenen noch ein Äquatorpunkt mit einem $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Wert von etwa 0·090 vorhanden ist; wegen der in der Nähe des Durchstosspunktes vorhandenen starken diffusen

[1]) K. H. Meyer und H. Mark, loc. cit. [2]) K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 224. Leipzig 1930.



a

b



c

Fig. 6. Diagramme von Satonia. a) Faserbündel, senkrechte Aufnahme, identisch mit Diagramm von gewalztem Film bei Durchleuchtung parallel zur Walzebene und normal zur Walzrichtung. $r = 40$. b) Gewalzter Film, Durchleuchtung normal zur Walzebene und normal zur Walzrichtung. $r = 41$. c) Gewalzter Film, Durchleuchtung parallel zur Walzebene, parallel zur Walzrichtung. $r = 40$.

Tabelle 5. Glanzwinkel, Horizontalkomponenten und Indizierung bei Satonia.

| Punkt | $\sin\frac{\vartheta}{2}$ | Horizontal-komponenten | Intensität | Indizierung |
|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 0·136 | 0·136 | st. | 100 |
| $A_2$ | 0·171 | 0·171 | sst. | 030 und 130 |
| $A_3$ | 0·280 | 0·280 | schw. | 050 oder 200 |
| $I_1$ | 0·172 | 0·135 | m. | 101 |
| $I_2$ | 0·205 | 0·175 | schw. | 031 und 131 |
| $II_1$ | 0·258 | 0·145 | m. | 102? |
| $III_1$ | 0·335 | 0·095 | schw. | ? |
| $III_2$ | 0·368 | 0·180 | schw. | 033 und 133 |

Strahlung konnte das nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Doch wird die Wahrscheinlichkeit dafür durch das Vorhandensein eines Schichtlinienpunktes ($III_1$) mit ungefähr der gleichen Horizontalkomponente erhöht.

Während bei Bombyx mori die Interferenzen der Äquatorpunkte typisch in zwei Gruppen, in scharfe und verschwommene, zerfallen, sind hier die beiden starken Äquatorpunkte etwa von gleicher Schärfe. Nur der sehr schwache Punkt $A_3$ ist verbreitert. Auch in den Glanzwinkelwerten und Intensitäten bestehen beträchtliche Unterschiede gegenüber Bombyx mori. Ferner ist hervorzuheben, dass die Basis in niederen Ordnungen nicht mit merklicher Intensität reflektiert.

Dieser Sachverhalt lässt es als gegeben erscheinen, bei Satonia eine vollkommen neue, von Bombyx mori unabhängige Gitterbestimmung, vorzunehmen.

Für die Translationsperiode in der Faserachse ergab sich ein Wert von

$$c = 7{\cdot}2 \pm 0{\cdot}25,$$

also etwas verschieden von Bombyx mori. Wegen der Unsicherheit der Vermessung kann nicht als erwiesen gelten, ob dieser Unterschied reell ist.

Die Bestimmung der Symmetrie der Anisotropie führt zum gleichen Ergebnis wie bei Bombyx mori.

Bei der röntgenographischen Goniometrierung ist als unterschiedlich hervorzuheben:

1. $A_1$ schliesst mit der Folienebene einen Winkel bis höchstens 15° ein.

2. $A_2$ zeigt bei Durchstrahlung parallel der $c$-Achse einen vollen DEBYE-SCHERRER-Kreis.

3. Es ergab sich Zusammengehörigkeit, d. h. gleiche $h$, $k$-Indexkombination von $A_2$ und $I_2$.

Bei Bestimmung der Kristallitanordnung und des Translationsgitters machen sich die in der Einleitung betonten Schwierigkeiten unangenehm geltend. Bei nicht entscheidbaren Alternativen nehmen wir Beschränkungen in der Diskussion der möglichen Fälle vor, so dass der Gitterbestimmung bei Satonia ein noch durchaus provisorischer Charakter zukommt.

Bei Bestimmung der Symmetrie des Gitters gelangt man in erster Näherung, wie bei Bombyx mori, dazu, den Kristalliten eine monokline Mindestsymmetrie zuzuschreiben. Die ausgezeichnete Achse verläuft wieder parallel der Dehnungsrichtung.

Eine Sichtung der Horizontalkomponenten ergibt, wie Tabelle 6 zeigt, eine Aufteilung in vier Gruppen. Die erste und zweite entsprechen sicher verschiedenen Richtungen und sollen allein als Grundlage für die Konstruktion des Gitters verwendet werden. Denn die dritte Gruppe könnte auch der gleichen Richtung wie die erste oder zweite angehören und die vierte ist mit einer zu grossen Unsicherheit behaftet. Die Einbeziehung dieser letzteren — vielleicht zur Richtung $A_2$ gehörenden — Komponente würde zu einer Vergrösserung des Gitters führen.

Tabelle 6.

Einteilung der Horizontalkomponenten bei Satonia.

| $\chi$ | Zugehörige Punkte |
|---|---|
| 0·136 | $A_1$, $I_1$, $II_1$ (?) |
| 0·171 | $A_2$, $I_2$, $III_2$ |
| 0·280 | $A_3$ |
| 0·095 | $III_1$ |

Bevor wir zur Gitterbestimmung übergehen können, müssen wir den Umstand erklären, dass $A_1$ und $A_2$ bei Durchleuchtung parallel der Dehnungsrichtung verschiedene Bogenlängen ausweisen. Es ist stets möglich zur Annahme zweier kristallisierter Substanzen Zuflucht zu nehmen. Doch wollen wir versuchen, mit einer Gitterart auszukommen. Für das Zustandekommen des DEBYE-SCHERRER-Kreises gibt es dann wohl zwei mögliche Erklärungen. Entweder es liegt eine Spiralfasertextur vor oder es sind im Gitter zwei im $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Wert mit $A_2$

übereinstimmende Richtungen vorhanden. Bei allgemeiner Lage in der Basisebene entstehen dann bei monokliner Symmetrie acht Maxima, welche leicht zu einem gleichmässigen Kreis zusammenfliessen können.

Zu einer erfogreichen Diskussion des ersten Falles reicht das experimentelle Material nicht aus, weshalb wir uns der anderen Möglichkeit zuwenden. Entsprechend der Annahme haben wir die Konstruktion des Grunddreiecks mit den Vektoren $A_1$ und $A_2$ vorzunehmen, wobei letzterer Vektor zweimal genommen werden muss. Es ergeben sich zunächst 10 einfache Möglichkeiten. Engt man in analoger Weise

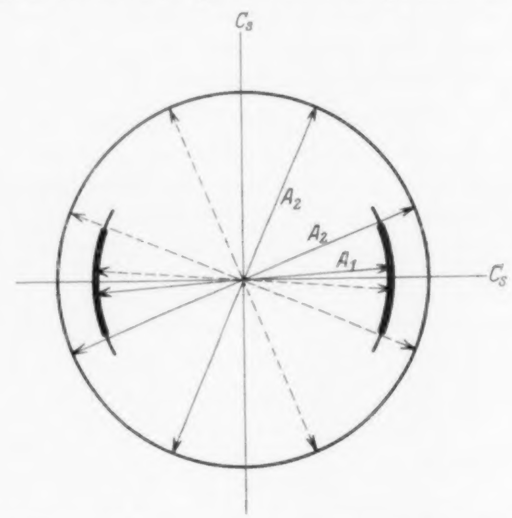



Fig. 7. Zur $c$-Achse normale Ebene des reziproken Gitters bei Satonia (siehe Fig. 4).

wie bei Bombyx mori ein (röntgenographische Goniometrierung und Vergleich der berechneten und gefundenen Dichte), so bleibt ein einziges Gitter übrig.

Es ist charakterisiert durch die Grundvektoren:

$$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}, \quad \frac{1}{3}\left(\frac{1}{D}\right)_{A_2}, \quad \left(\frac{1}{D}\right)_{A_2},$$

Achsen und Winkel ergeben sich daraus zu:

$$a = 6{\cdot}46 \quad \alpha = 90^\circ$$
$$b = 15{\cdot}43 \quad \beta = 90^\circ$$
$$c = 7{\cdot}2 \quad \gamma = 61^\circ\,10'.$$

Das Volumen des Elementarkörpers beträgt: $V = 627$ Å$^3$. Mit $M = 128$ und $n = 4$ errechnet sich $d = 1{\cdot}35$. Dieser niedrige Wert er-

regt Bedenken, so dass die obige Lösung als nicht vollkommen befriedigend zu bezeichnen ist.

Fig. 7 hat analoge Bedeutung wie Fig. 4. Wir sehen, es lässt sich mit dem angegebenen Elementarkörper eine Kristallitanordnung aufbauen, welche mit dem Ergebnis der Goniometrierung (Fig. 6c) in bestem Einklang steht.

Beim Behandeln mit Essigsäure treten zum Unterschied von Bombyx mori keine merklichen Intensitätsänderungen im Diagramm ein.

Der Vergleich sämtlicher Gitter von Bombyx mori mit dem von Satonia, zeigt, dass beträchtliche Verschiedenheit vorliegt. Bedenken wir noch, dass sich die beiden Typen durch das Auftreten bzw. Fehlen stark verbreiteter Punkte wesentlich unterscheiden, so kommen wir zur Überzeugung, dass es unbegründet wäre, die beobachteten Interferenzen aus einem einzigen Gitter abzuleiten. Das früher vielfach übliche Vorgehen für chemisch sehr ähnliche Substanzen eine gemeinsame quadratische Form aufzusuchen, ist im Falle der Naturseide sicher unstatthaft.

---

Wir möchten uns erlauben, Herrn Prof. Dr. R. O. Herzog für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit unseren ergebensten Dank auszusprechen. Ebenso sind wir der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung für Unterstützung dieser Arbeit vielen Dank schuldig.

# Zur Kenntnis der Alkalicellulosen.

## (Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. VIII[1]).)

Von

**Kurt Hess und Carl Trogus.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 12. 30.)

Es wird die Änderung des Röntgendiagramms von natürlichen Cellulosefasern bei Berührung mit wässerigen, wässerig-alkoholischen und alkoholischen Natriumhydroxydlösungen erneut untersucht. In Abhängigkeit von der Alkalikonzentration werden zwei typische Röntgenfaserdiagramme beobachtet, die einer Natroncellulose I (*Na*-Cell I) und einer Natroncellulose II (*Na*-Cell II) entsprechen. Die Faserperiode von *Na*-Cell I ist 10·4 ± 0·2 Å, die von *Na*-Cell II 15·1 ± 0·2 Å. Beim Trocknen der Fasern bleibt das Diagramm von *Na*-Cell II unverändert, das Diagramm von *Na*-Cell I geht in ein Diagramm über, das einer dritten Natroncellulose (*Na*-Cell III) entspricht, die sich von *Na*-Cell II wahrscheinlich durch den Kristallwassergehalt unterscheidet und die mit der von G. v. Susich und W. W. Wolff beschriebenen wasserfreien Alkalicellulose identisch ist. Die Alkaliverbindungen werden mit der Alkaliaufnahme und den Quellungserscheinungen der Fasern verglichen. Ähnlich wie mit Natriumhydroxyd reagiert die Cellulosefaser mit Kalium- und Lithiumhydroxyd unter Bildung von Verbindungen, die durch scharfe und voneinander verschiedene Röntgendiagramme gekennzeichnet sind.

### 1. Einleitung.

J. R. Katz und H. Mark[2]) haben beobachtet, dass das Röntgendiagramm von Cellulosefasern in Natronlauge höherer Konzentration verschwindet und statt dessen ein linienarmes Diagramm auftritt, in dem nur zwei äquatoriale Schwärzungen (von den Autoren „Alkalicellulosestreifen“ genannt) erkennbar sind, deren Lage sich ein wenig mit Zunahme der Alkalikonzentration zu verschieben scheint. Die gleiche Erscheinung wurde auch bei der Behandlung von Cellulosefasern mit Lösungen von Kalium- und Lithiumhydroxyd[3]) beob-

[1]) Der wesentliche Inhalt dieser Mitteilung wurde in der Sitzung der Dtsch. chem. Ges. am 17. November 1930 vorgetragen. — VII. Mitteilung vgl. K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 160. 1930. VI. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) 7, 17. 1929. [2]) J. R. Katz und H. Mark, Z. physikal. Ch. **115**, 385. 1924, besonders S. 396. J. R. Katz in Ergebn. d. exakt. Naturw. **3**, 369. 1924. Vgl. ferner J. R. Katz und W. Vieweg, Z. Elektrochem. **31**, 157. 1925. J. R. Katz, Cellulosechemie **6**, 35. 1925. [3]) Z. physikal. Ch. **115**, 400 bis 402. 1924.

achtet, wobei auffiel[1]), dass die neue Interferenz für alle drei Basen „praktisch am gleichen Ort liegt". G. v. Susich und W. W. Wolff fanden kürzlich[2]) bei einer erneuten Untersuchung der Alkalieinwirkung auf Cellulosefasern auch bei Anwendung einer wesentlich verbesserten Aufnahmetechnik dieses Röntgenbild bestätigt, wobei indessen der früher von Katz und Mark beobachtete einfache Streifen zu zwei Streifen aufgespalten erschien, entsprechend zwei Ebenenabständen von $d = 4{\cdot}6_8$ und $d = 4{\cdot}3_9$. Ausserdem erhielten sie beim Trocknen der Fasern ein Röntgenfaserdiagramm, das mehr Interferenzen als die natronlaugefeuchten Fasern aufwies[3]), so dass sich für die trockenen Präparate eine Bestimmung der Faserperiode ($10{\cdot}3 \pm 0{\cdot}2$ Å) ermöglichte.

Im Anschluss an eine Untersuchung über die faserige Kupferalkalicellulose[4]) haben wir uns ebenfalls mit der Alkalicellulose beschäftigt und in Anlehnung an die dort entwickelte Versuchsführung[5]) die Bildung von Alkalicellulose in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration zunächst bei Raumtemperatur untersucht. Wir berichten im folgenden über das röntgenographische Ergebnis[6]) bei natürlichen Fasern[7]).

### 2. Die Röntgenfaserdiagramme von Natroncellulose I und Natroncellulose II.

Nachdem in mehreren Fällen[8]) nachgewiesen worden war, dass bei Umsetzungen von Cellulose im Faserverband eine auffallend grosse Abhängigkeit der erhaltenen Reaktionsprodukte in dem Sinne besteht, dass geringe Änderungen von Temperatur, Konzentration und Art des Reaktionsmediums in sehr wesentlichen Änderungen des Röntgenbildes zum Ausdruck kommen können, lag es nahe, bei der röntgenographischen Untersuchung der Natronlaugeeinwirkung auf ähnliche Verhältnisse zu achten.

[1]) Vgl. dazu J. R. Katz in Hess, Chemie der Cellulose, S. 691. [2]) G. v. Susich und W. W. Wolff, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 221. 1930. H. Mark und G. v. Susich, Naturw. **17**, 804. 1929. [3]) Vgl. dazu auch die Röntgendiagramme getrockneter Natroncellulosefasern von J. R. Katz (Z. physikal. Ch. **124**, 352. 1925). [4]) IV. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **6**, 1. 1929. Man vgl. auch Papierfabrikant **28**, 169, 174. 1930. [5]) Vgl. dazu auch Z. physikal. Ch. (A) **145**, 401. 1929. [6]) Herr Dipl.-Ing. O. Schwarzkopf ist mit der präparativen Untersuchung des Vorgangs noch beschäftigt. [7]) Bei Verwendung mercerisierter Fasern liegen die quantitativen Verhältnisse etwas anders, worüber in einer besonderen Abhandlung berichtet wird. [8]) K. Hess und C. Trogus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1982. 1928. Z. physikal. Ch. (B) **4**, 321. 1929. **5**, 161. 1929. **7**, 1, 17. 1930.

In Bestätigung dieser Erwartung wurde festgestellt, dass die Natroncellulose in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration in mindestens zwei typischen Formen auftritt, deren Existenz durch das Röntgenbild scharf nachweisbar ist. In Fig. 1 und 2 sind die Röntgenfaserdiagramme dieser beiden Formen, die chemischen Verbindungen zwischen Natriumhydroxyd und Cellulose entsprechen, wiedergegeben. Wir bezeichnen die dem Röntgendiagramm der Fig. 1 entsprechende Verbindung mit Natroncellulose I (*Na*-Cell I), die dem



Fig. 1. Röntgenfaserdiagramm von *Na*-Cell I, aufgenommen unter 16 Gewichtsproz. Natronlauge. Plattenabstand 48 mm.

Tabelle 1.
Bestimmung der Faserperiode von Natroncellulose I.

| Interferenz | Intensität | *d* in Å | Schichtlinien-produkt | Faserperiode in Å |
|---|---|---|---|---|
| $I_1$ | m.st. | 9·82 | 0·1479 | **10·40** |
| $II_0$ | m.st. | 5·20 | 0·2924 | **10·53** |
| | | | | **10·4** (aus *d* berechnet) |
| $II_1$ | st. | 4·44 | 0·2936 | **10·49** |
| $III_1$*) | sch. | 3·20 | 0·4486 | **10·31** |

*) Diese Interferenz fällt mit dem Interferenzring des Wassers zusammen.

Röntgendiagramm der Fig. 2 entsprechende Verbindung mit Natroncellulose II (*Na*-Cell II). In beiden Fällen sind Ramiefasern mit Natronlauge entsprechender Konzentrationen bedeckt, im KEESOM-Röhrchen eingeschmolzen aufgenommen worden.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, kann man der *Na*-Cell I die Faserperiode von 10·4 ± 0·2 Å zuordnen[1]).

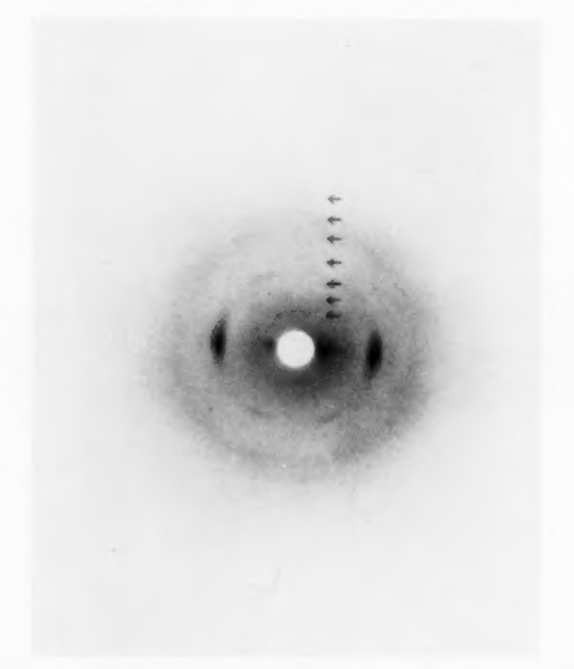


Fig. 1a. Röntgenfaserdiagramm von *Na*-Cell I, aufgenommen wie Fig. 1, aber länger exponiert. Plattenabstand 25 mm.

Aus Tabelle 2 ergibt sich für die *Na*-Cell II eindeutig eine Faserperiode von 15·1 ± 0·2 Å, die durch die Auswertung des Schichtlinienprodukts von mindestens fünf[2]) Schichtlinien sehr sicher erscheint.

[1]) Bei stärker exponierten Aufnahmen beobachtet man zwischen den Schichtlinien noch Interferenzen, die weiteren Schichtlinien anzugehören scheinen und deren Vermessung darauf hindeutet, dass die wahre Faserperiode möglicherweise statt 10 Å 20 Å gross ist. In Fig. 1a ist eine derartige Aufnahme wiedergegeben, in der die eingezeichneten Pfeile die Lage dieser beobachtbaren Schichtlinien andeuten. [2]) Man kann für die Berechnung noch wesentlich mehr Schichtlinien vermessen.

In Fig. 3 ist zur Bestätigung der bereits bei aufrechten Aufnahmen erkennbaren diatropen Reflexe eine Schwenkaufnahme von *Na*-Cell II wiedergegeben, bei der diese Reflexe an den Stellen im Diagramm auftreten, an denen sie gemäss der Berechnung der Faserperiode aus den Schichtlinienprodukten erscheinen müssen (in Fig. 3 ist die Lage

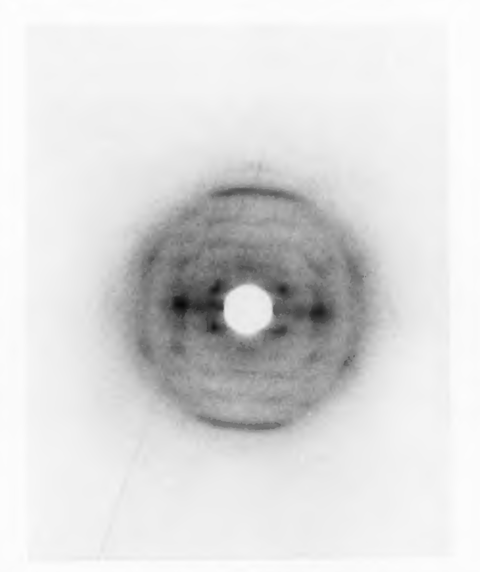


Fig. 2. Röntgenfaserdiagramm von *Na*-Cell II, aufgenommen unter 24 Gewichtsproz. Natronlauge. Plattenabstand 25 mm.

Tabelle 2.
Bestimmung der Faserperiode von Natroncellulose II.

| Interferenz | Intensität | *d* in Å | Schichtlinienprodukt | Faserperiode in Å |
|---|---|---|---|---|
| $I_1$ | s.st. | 6·88 | 0·1027 | **14·98** |
| $I_2$ | sch. | 4·55 | 0·1041 | **14·79** |
| $II_0$ | m.st. | 7·42 | 0·2081 | **14·84** |
| $II_2$ | m.st. | 4·02 | 0·2035 | **15·17** |
| $II_3$ | st. | 2·93 | 0·204 | **15·12** |
| $III_0$ | sch. | 4·95 | 0·3090 | **14·98** |
| $III_1$ | sch. | 4·43 | 0·3042 | **15·20** |
| $III_2$ | sch. | 3·42 | 0·3022 | **15·28** |
| $IV_0$ | sch. | 3·75 | 0·4094 | **15·03** |
| $IV_1$ | sch. | 3·50 | 0·4015 | **15·32** |
| $V_1$ | s.st. | 2·84 | 0·508 | **15·16** |

der berechneten Punkte durch × gekennzeichnet). Ähnlich wie es bereits für Schwenkaufnahmen an Methylcellulose[1]) beobachtet worden ist, erscheinen aber auch im vorliegenden Falle in der Schwenkaufnahme neben den diatropen Reflexen Schwärzungen, die durch Überstrahlungen von Schichtlinienreflexen herrühren.

In der Schwenkaufnahme sowie auch in Schrägaufnahmen (vgl. Fig. 4) erkennt man an den Stellen, an denen die Basisreflexe zu erwarten sind, die Ausbildung scharfer Interferenzen auf allen Schichtlinien. Wie aus den früheren Erörterungen

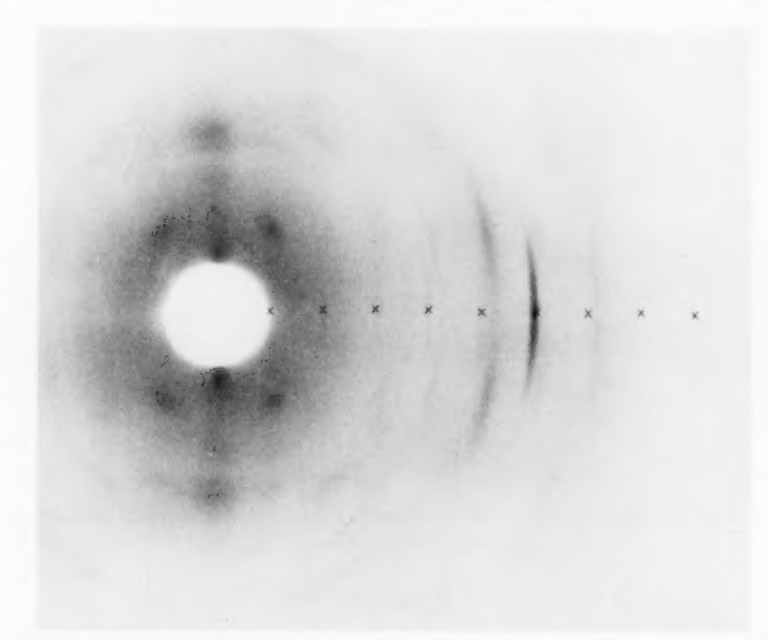


Fig. 3. Schwenkaufnahme von *Na*-Cell II (Schwenkachse ⊥ Faserachse; Schwenkungswinkel 90°; Durchmesser der Kamera 142·6 mm).

hervorgeht[2]), sind die Intensitäten auf dem Meridian eines realen Faserdiagramms indessen in vielen Fällen nicht zuverlässig auswertbar. So ist die Entscheidung der Frage, ob eine meridiale Intensität als diatroper oder als pseudodiatroper Reflex aufzufassen ist, besonders schwierig. Aus dem Auftreten solcher Reflexe kann daher keine sichere Folgerung auf die Anwesenheit oder Abwesenheit einer Schraubenachse in Richtung der Faserachse gezogen werden. Rühren die scharfen, in den Fig. 2, 3 und 4 beobachtbaren meridialen Reflexe tatsächlich von diatropen Ebenen her, so ist für die *Na*-Cell II eindeutig eine Schraubenachse in der Faserrichtung

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **9**, 163. 1930. Vgl. auch die dort bemerkten Unsicherheiten für die Beurteilung der Schwenkaufnahmen. [2]) Z. physikal. Ch. (B) 4, 329. 1929. **9**, 167. 1930.

auszuschliessen. Es fällt dann ferner auf, dass der diatrope Reflex der sechsten Schichtlinie besonders stark ausgebildet ist (Schwenkaufnahme und Schrägaufnahme vgl. Fig. 4).

Von den Äquatorinterferenzen fallen die nahe am Durchstosspunkt vorhandenen Hauptintensitäten auf, die bei *Na*-Cell I einem Ebenenabstand von 12·6 Å ($A_1$), bei *Na*-Cell II von etwa 15 Å ($A_1$) entsprechen[1]). Neben diesen Intensitäten sind bei *Na*-Cell I zwei weitere sehr starke Äquatorialuntensitäten ($A_3$ und $A_4$) erkennbar, die praktisch an der Stelle liegen ($d = 4{\cdot}5_8$ und $4{\cdot}3_1$ Å), an der von

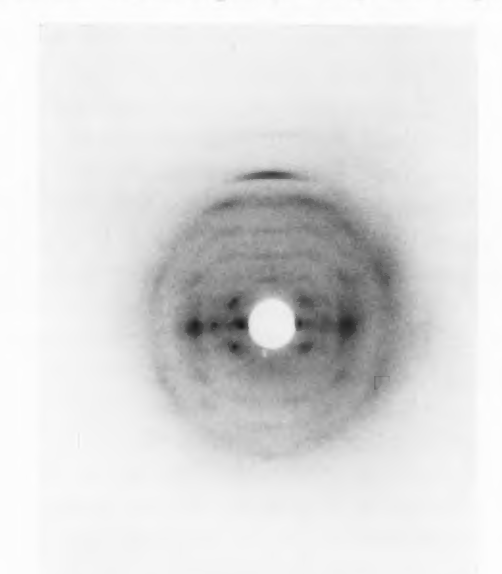


Fig. 4. Schrägaufnahme von *Na*-Cell II, auf die sechste Schichtlinie eingestellt ($\beta = 73°$). Plattenabstand 30 mm.

Katz und Mark[2]) der „Alkalicellulosestreifen" beobachtet wurde ($d = 4{\cdot}5_4$ Å) und die auch etwa mit den Streifen zusammenfallen ($d = 4{\cdot}6_8$ bzw. $4{\cdot}3_9$ Å), die G. v. Susich und W. W. Wolff als diagnostisches Kennzeichen der Bildung der Natroncellulose benutzt haben. Daneben beobachtet man noch schwächere, aber ebenfalls scharfe Interferenzen auf dem Äquator, entsprechend $d = 6{\cdot}3$ Å [$A_2$[3])] und $d = 3{\cdot}6_8$ Å [$A_5$[4])]. Bei *Na*-Cell II sind ebenfalls noch weitere Äqua-

[1]) Die Reflexe sind bei *Na*-Cell II noch für streng monochromatische Strahlung zu bestätigen. [2]) Vgl. loc. cit., S. 396. [3]) 2. Ordnung von $A_1$ (?). [4]) 3. Ordnung von $A_1$ (?).

torialinterferenzen zu beobachten, die aber wesentlich schwächer als im Falle von *Na*-Cell I sind ($d = 4{\cdot}9_9$ und $4{\cdot}5_8$ Å).

Bemerkenswert ist, dass bei *Na*-Cell II die Hauptmenge der abgebeugten Energie nicht auf den Äquator fällt. Die intensivste Interferenz im ganzen Diagramm ist der bei Schrägaufnahmen an der Stelle des diatropen Punktes auf der sechsten Schichtlinie auftretende Reflex. In der Intensität folgt dann der Schichtlinienpunkt $I_1$ und darauf die Schichtlinienpunkte $II_3$ und $V_1$.

Trotzdem die neuen Diagramme sehr punktreich sind, sehen wir von einer weiteren Indizierung ab, da diese in Ermangelung höherer Orientierungen nur von zweifelhaftem Wert wäre.

In der *Na*-Cell II liegt ein zweites faseriges Cellulosederivat vor, dessen sicher bestimmbare Faserperiode wesentlich von der der Cellulose (10·3 Å) abweicht. Die Faserperiode der Alkaliverbindung (15·1 ± 0·2 Å) stimmt, wenn auch nicht exakt, so doch grössenordnungsmässig mit der der Kupferalkalicellulose II überein, für die eindeutig eine Faserperiode von 15·7 ± 0·2 Å festgestellt worden ist. Berücksichtigt man die Hauptvalenzkettenanordnung der Cellulose und im besonderen die Dimension einer Cellobiosegruppe von 10·3 Å (Meyer und Mark), so entspricht eine Faserperiode von 15·1 bzw. 15·7 Å etwa einem $1^1/_2$fachen dieser Grösse, eine Folgerung, die im Rahmen der Annahme einer hauptvalenzmässigen Verknüpfung von Cellobiosegruppen sowie ihrer bisherigen röntgenographischen Begründung durchaus überrascht und nicht ohne weiteres verständlich ist. Diese Variante ist daher bei einer Revision der Raumgruppenbestimmung[1]) der Cellulose zu berücksichtigen.

Der Nachweis einer derartigen „Sesquiperiode" auch für die *Na*-Cell II lässt deren Bevorzugung auch für andere Cellulosederivate erwarten. Eine weitere röntgenographische Durchmusterung von Cellulosederivaten ist daher empfehlenswert.

### 3. Beziehung zwischen Röntgendiagramm, Natronlaugekonzentration und Alkaliaufnahme der Faser.

In Tabelle 3 ist die Abhängigkeit des Röntgenbildes von der Alkalikonzentration zwischen 1 und 45 Gewichtsproz.[2]) bei 18° bis

[1]) Vgl. dazu K. Hess, C. Trogus, L. Akim und J. Sakurada, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 1930 (im Druck). [2]) Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf Gramm Substanz in 100 g Lösung.

20° C wiedergegeben (Kolumne 1 und 2). Daraus geht hervor, dass zwischen 12·5- und 19%iger Natronlauge das Röntgendiagramm der *Na*-Cell I und zwischen 21- und 45%iger Natronlauge das Röntgendiagramm der *Na*-Cell II beobachtet wird. Es fällt auf, dass die Interferenzen der Verbindung II innerhalb des engen Konzentrationsbereichs von 2% zur vollen Ausbildung kommen. Zwischen 19- und 21%iger Lauge wurden die Interferenzen beider Verbindungen nebeneinander beobachtet. Ähnlich wie es früher bei der Bildung der Kupferalkalicellulose für ein Cellulosederivat mit grosser Sicherheit nachgewiesen worden war, ist also auch im vorliegenden Falle das Auftreten der Röntgeninterferenzen der Natroncellulosen in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration *sprunghaft*[1]).

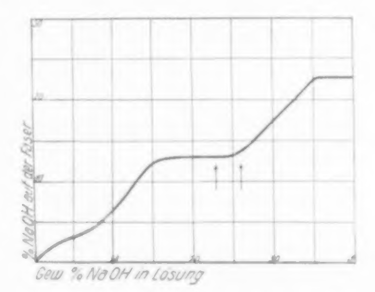



Fig. 5. Abhängigkeit der *NaOH*-Aufnahme von Cellulosefasern von der Alkalikonzentration der Lösung (nach W. VIEWEG). Die beiden Pfeile bezeichnen das Gebiet, in dem für Ramiefasern[3]) ungefähr der Übergang von *Na*-Cell I in *Na*-Cell II beobachtet wird.

Vergleicht man mit den Röntgenergebnissen die von W. VIEWEG[2]) und zahlreichen anderen Forschern ermittelte Abhängigkeit der Alkaliaufnahme der Fasern von der Laugenkonzentration (Fig. 5), so ergibt sich, dass das Gebiet der Umwandlung des Röntgenbildes von *Na*-Cell I in das von *Na*-Cell II nicht, wie man aus phasentheoretischen Gründen

[1]) Man vgl. ferner J. R. KATZ und H. MARK, Z. physikal. Ch. **115**, 397. 1925.

[2]) Vgl. in HESS, Chemie der Cellulose, S. 275ff.

[3]) Die in Fig. 5 dargestellte Kurve für die Alkaliaufnahme von Cellulosefasern ist für Baumwolle ermittelt worden. Nach den Bestimmungen VIEWEGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1920. 1924) ist die Alkaliaufnahme von Ramie gegenüber der von Baumwolle in dem Sinne verschoben, dass der Knickpunkt der Kurve für Ramie bei 12 Volumproz. *NaOH* (= ~ 10·5 Gewichtsproz. *NaOH*) der Lösung liegt, gegenüber 16 Volumproz. *NaOH* (= ~ 14 Gewichtsproz. *NaOH*) für Baumwolle. Wie weit der „horizontale" Kurvenabschnitt für Ramie reicht, ist von VIEWEG nicht besonders angegeben worden. Liegen die Verhältnisse bei Ramie ähnlich wie bei einer von VIEWEG untersuchten Viscoseseide, für die der Knickpunkt der Kurve für die Alkaliaufnahme ebenfalls bei 12 Volumproz. *NaOH* liegt, so würde bei Ramie der „horizontale" Kurvenabschnitt bis nahe an 28 Volumproz. (= ~ 22·5 Gewichtsproz.) *NaOH* reichen, also jedenfalls ein erhebliches Stück über 20 Gewichtsproz. *NaOH* hinaus, bei der wir die Umwandlung von *Na*-Cell I in *Na*-Cell II beobachten.

erwarten sollte, mit einem Steilanstieg[1]) der Kurve zusammenfällt, sondern mit dem Ende des horizontalen Kurvenabschnitts bzw. dem Anfang des zweiten Anstiegs der Kurve, der oft als der Ausdruck einer unspezifischen Adsorption gedeutet worden ist. Das Umwandlungsgebiet fällt danach mindestens zum Teil mit dem horizontalen Kurvenabschnitt zusammen, den W. VIEWEG als den Ausdruck für die Bildung einer, und zwar einer einzigen chemischen Verbindung mit dem Äquivalenzverhältnis $2\,C_6 : 1\,NaOH$ glaubte ansehen zu sollen[2]). Auf die Unsicherheit dieser Folgerung ist bereits von J. D'ANS und A. JÄGER[3]) hingewiesen worden. Auf Grund der erneuten Röntgenuntersuchung scheint sich noch im Bereich des horizontalen Kurvenastes die wichtige konzentrationsabhängige Umwandlung von *Na*-Cell I zu *Na*-Cell II zu vollziehen, die dann ähnlich wie die Umwandlung von Kupferalkalicellulose I in Kupferalkalicellulose II[4]) durch keinen ausgezeichneten Punkt der Kurve für die Basenaufnahme gekennzeichnet wäre. Um diese Verhältnisse endgültig zu klären, sind wir damit beschäftigt, die Adsorptionskurve an demselben Fasermaterial zu wiederholen, das für die Röntgenuntersuchung benutzt wurde).

### 4. Verhalten der Natroncellulosen gegen Natronlauge verschiedener Konzentration.

Nach den in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnissen kann man erwarten, dass eine reversible Umlagerung der beiden Natroncellulosen in dem Sinne besteht, dass *Na*-Cell I beim Eintragen in Natronlaugen über 20% in *Na*-Cell II und entsprechend umgekehrt *Na*-Cell II in *Na*-Cell I übergeht, und dass sich diese Reversibilität im Röntgenbild in entsprechender Weise äussert. Demgegenüber zeigt das Röntgenbild, dass beim Eintragen von *Na*-Cell I in Natronlauge von über 20% Alkalicellulosefasern erhalten werden, die zwar die erwarteten Interferenzen der *Na*-Cell II aufweisen, neben denen aber auch noch die Interferenzen der *Na*-Cell I erkennbar sind. Ausserdem zeigt sich unerwarteterweise, dass beim Behandeln von Fasern, die das Diagramm der *Na*-Cell II zeigen, mit Natronlauge unter 20% (bis etwa 14·5%) das Röntgenbild unverändert bleibt. Die Röntgeninterferenzen

[1]) Man vgl. dazu K. HESS, C. TROGUS und K. UHL, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 409, 421. 1929. [2]) Vgl. dazu auch B. RASSOW und K. SCHWARZE, Papierfabrikant **28**, 750. 1930. [3]) J. D'ANS u. A. JÄGER, Cellulosechemie **6**, 141. 1925. Vgl. auch R. WEGSCHEIDER, Z. angew. Ch. **22**, 1972. 1909. [4]) Vgl. K. HESS, Papierfabrikant **28**, 171. 1930.

Tabelle 3. **Abhängigkeit von Quellung und Röntgenbild bei Ramiefasern von der Natronlaugekonzentration.**

| $NaOH$ in Gewichtsprozent | Art der Alkalicellulose, nach dem Röntgenbild beurteilt | Interferenzverlängerung | | Eigenschaft der feuchten Natroncellulose |
|---|---|---|---|---|
| | | Alkalicellulose | Auswaschprodukt | |
| 1 bis 9 | unveränderte Cellulose | — | — | schwach gequollen, nicht plastisch |
| 9 „ 12*) | Mischung von $Na$-Cell I und Cellulose | kaum erkennbar | kaum erkennbar | stark gequollen und plastisch |
| 12·5 | $Na$-Cell I | sehr schwach | „ „ | |
| 13 | „ | schwach | schwach | |
| 14 | „ | mässig | mässig | |
| 14·5 | „ | stark | stark | stark gequollen und Optimum der Plastizität |
| 15 | „ | „ | „ | |
| 16 | „ | mässig | „ | gequollen und plastisch |
| 17 | „ | „ | „ | |
| 18 | „ | schwach | „ | |
| 19 | „ | kaum erkennbar | „ | |
| 20 | $Na$-Cell I u. II | „ „ | „ | |
| 21 | $Na$-Cell II | nicht feststellbar | „ | |
| 22 bis 45 | „ | „ „ | „ | schwach gequollen und plastisch |

*) Zwischen diesen Konzentrationen liegt die von J. R. Katz und W. Vieweg (Z. Elektrochem. **31**, 157. 1925) sowie von G. v. Susich und W. W. Wolff (Z. physikal. Ch. (B) **8**, 223. 1930) angegebene $NaOH$-Konzentration, bei der für Ramiefasern das Röntgenbild der Cellulose verschwindet.

von $Na$-Cell I treten erst bei einer wesentlich niederen Konzentration, z. B. bei 11% $NaOH$, auf.

Aus diesen Beobachtungen muss gefolgert werden, dass die erwartete Reversion zwar grundsätzlich eintritt, dass aber die Konzentrationsverhältnisse dabei wesentlich andere sind, als man aus Tabelle 1 entnehmen muss. Die Reversion $Na$-Cell I → $Na$-Cell II im Faserverband scheint durch besondere Umstände verhindert bzw. verzögert zu sein[1]). Für eine Deutung dieser auffälligen Erscheinung wird zu berücksichtigen sein, dass es sich einerseits um ein heterogenes Gleichgewicht handelt, bei dem an sich schon Verzögerungserscheinungen

[1]) In diesem Sinne sind die bei G. v. Susich und W. W. Wolff (Z. physikal. Ch. (B) **8**, 225. 1930) in Fig. 5 zusammengestellten Versuche zu erklären.

zu erwarten sind, andererseits die Cellulosefaser mit Fremdhäuten umgeben und durchsetzt ist, die den Konzentrationsausgleich im Faserinnern gegenüber der Aussenflüssigkeit hemmen können (vgl. dazu S. 405ff). Schliesslich muss berücksichtigt werden, dass das Röntgenbild nur eine Aussage über den im kristallisierten Zustand vorliegenden Anteil der in Frage stehenden Substanzen zulässt.

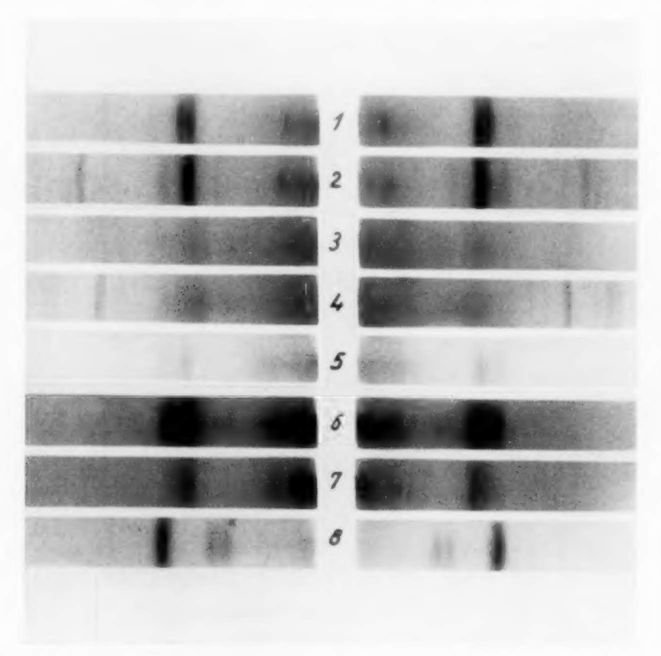



Fig. 6. Ausgeblendete Äquatorinterferenzen: 1. *Na*-Cell I (unter 16%iger Natronlauge). 2. *Na*-Cell III (trocken). 3. *Na*-Cell II (unter 24%iger Natronlauge). 4. *Na*-Cell II (trocken). 5. Kaliumcellulose (unter 18·5%iger Kalilauge). 6. Lithiumcellulose (unter 10·2%iger Lithionlauge). 7. Lithiumcellulose (unter 10·9%iger Lithionlauge). 8. Natürliche Ramie.

## 5. Verhalten der Natroncellulosen beim Trocknen.

Die Fasern wurden zwischen Filtrierpapier mit der Hand von der anhaftenden Lösung abgedrückt und im Exsiccator über Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Röntgendiagramm von *Na*-Cell I (vgl. den ausgeblendeten Äquator in Fig. 6, Nr. 1) erfährt beim Trocknen Veränderungen, die darin bestehen, dass einerseits die nahe am Primärfleck liegende Interferenz ($d = 12{\cdot}5$ Å) sich nach aussen hin entfernt ($d = 10{\cdot}8$ Å), andererseits die äquatorialen

Hauptintensitäten ($d = 4{\cdot}5_8$ bzw. $4{\cdot}3_1$ Å) verschwinden und an ihrer Stelle eine sehr starke Einzelinterferenz ($d = 4{\cdot}5_3$ Å) auftritt (vgl. in Fig. 6, Nr. 2). Ausserdem beobachtet man bei der trockenen Faser zahlreiche scharfe äquatoriale Nebeninterferenzen. Man muss daraus folgern, dass beim Trocknen der faserigen *Na*-Cell I eine neue Substanz entsteht, wahrscheinlich in dem Sinne, dass *Na*-Cell I durch Abgabe von Wasser in eine dritte Natroncellulose übergeht, für die wir die Bezeichnung *Na*-Cell III vorschlagen. Auch *Na*-Cell III gibt ein gutes Faserdiagramm, aus dem gemäss Tabelle 4 eine Faserperiode von $10{\cdot}2_6 \pm 0{\cdot}2$ Å errechenbar ist.

Tabelle 4.

Bestimmung der Faserperiode von Natroncellulose III.

| Interferenz | Intensität | *d* in Å | Schichtlinien-produkt | Faserperiode in Å |
|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | st. | 10·8 | — | — |
| $A_2$ | s.st. | 4·48 | — | — |
| $A_3$ | sch. | 3·87 | — | — |
| $I_1$ | sch. | 9·45 | 0·1501 | **10·24** |
| $II_0$ | s.sch. | 5·09 | 0·3032 | **10·18** |
| $II_1$ | st. | 4·49 | 0·3001 | **10·27** |
| $III_0$ | s.sch. | 3·36 | 0·4582 | **10·08** |
| $III_1$ | m.sch. | 3·21 | 0·4461 | **10·35** |

In gleicher Weise getrocknete Fasern von *Na*-Cell II zeigen ein Diagramm, das gegenüber dem der unter Natronlauge aufgenommenen *Na*-Cell II, mit Ausnahme des Auftretens weiterer scharfer Interferenzen[1]), keine Unterschiede erkennen lässt (vgl. in Fig. 6, Nr. 3 die feuchte Faser und Nr. 4 die trockene Faser). Im besonderen bleiben auch die charakteristischen Verhältnisse auf den Schichtlinien unverändert. Diese Feststellung gilt mit folgender Einschränkung.

Trocknet man Fasern ein, die mit Natronlauge dargestellt wurden, deren Konzentration nahe an den Grenzen der Konzentrationen des Umwandlungsbereichs (19 bis 21 Gewichtsproz. *NaOH*) liegt, so beobachtet man oft ein Mischdiagramm von *Na*-Cell II und *Na*-Cell III. Es ist ohne weiteres verständlich, wenn Fasern aus 19%iger Natronlauge, die das Diagramm der *Na*-Cell I zeigen, beim Eintrocknen ein Mischdiagramm von *Na*-Cell III und *Na*-Cell II geben, in dem sich beim Austrocknen die Konzentration der im Innern der Fasern vorhandenen Natronlauge in das kritische Gebiet der Umwandlung

[1]) Vgl. auch hierzu Anm. 1 auf S. 394.

*Na*-Cell I → *Na*-Cell II verschiebt, so dass beim Trocknen neben den Kristalliten von *Na*-Cell III auch solche von *Na*-Cell II entstehen.

Nicht so einfach ist die Deutung der Beobachtung, dass auch derartige Mischdiagramme sich bei der Trocknung von mit 21- bis 22 % iger Natronlauge behandelten Fasern zeigen, die im feuchten Zustand nur das Diagramm der *Na*-Cell II aufweisen. Es ist denkbar, dass bei derartigen Fasern im feuchten Zustand innerhalb der Hautkammern der Faser neben den Kristalliten von *Na*-Cell II gelöste *Na*-Cell I vorhanden ist, die beim Eintrocknen als *Na*-Cell III orientiert auskristallisiert.

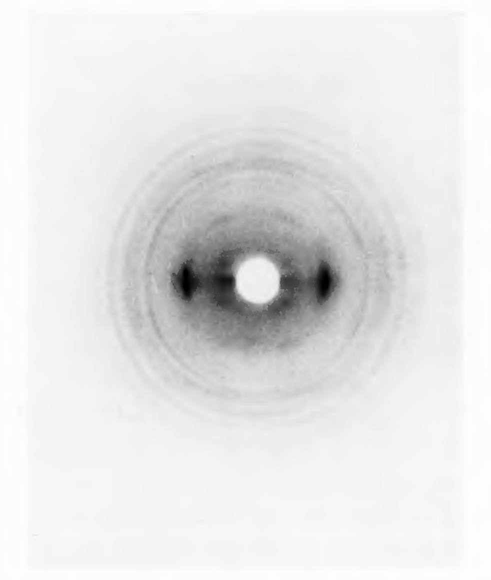


Fig. 7. Mischdiagramm von *Na*-Cell II und *Na*-Cell III. Plattenabstand 25 mm.

In Fig. 7 ist ein Mischdiagramm wiedergegeben, das beim Eintrocknen von *Na*-Cell I aus 21 % iger Natronlauge erhalten worden ist und in dem deutlich neben den Interferenzen von *Na*-Cell III die von *Na*-Cell II zu erkennen sind. Daneben treten, wie meistens beim Trocknen von Alkalicellulosefasern, zahlreiche scharfe Debye-Scherrer-Reflexe auf, die möglicherweise von in der Faser auskristallisiertem Natriumhydroxyd herrühren[1]).

[1]) Man beobachtet aber auch, besonders bei unvollständig getrockneten Fasern von *Na*-Cell II zahlreiche und scharfe längs der Debye-Scherrer-Kreise verlängerte Intensitätsmaxima. Die Erscheinung bedarf weiterer Klärung.

Befeuchtet man faserige *Na*-Cell III mit Natronlauge unterhalb 19%, so geht sie in *Na*-Cell I über. Diesen Vorgang kann man wiederholen. Die Reversibilität des Vorgangs

$$Na\text{-Cell I} \underset{\text{Wasseraufnahme}}{\overset{\text{Wasserabgabe}}{\rightleftarrows}} Na\text{-Cell III}$$

und die Tatsache, dass oberhalb von 20 Gewichtsproz. nur *Na*-Cell II und nicht etwa *Na*-Cell III auftritt, scheinen es auszuschliessen, dass der Unterschied von *Na*-Cell I und *Na*-Cell III in einem verschiedenen Alkaligehalt zu suchen ist in dem Sinne, dass beim Trocknen von *Na*-Cell I die anhaftende bzw. innerhalb der Hautkammern vorhandene Natronlauge sich so konzentriert, dass eine natriumreichere Natroncellulose entsteht, die bei Reversion durch Wasserzugabe zu *Na*-Cell I hydrolysiert.

Wir weisen hier auf die unlängst von G. v. Susich und W. W. Wolff[1]) mitgeteilten Ergebnisse hin, die in bezug auf das Verhältnis der *Na*-Cell I („wasserhaltige Natroncellulose") zur *Na*-Cell III („wasserfreie Natroncellulose") zu einer ähnlichen Auffassung gekommen sind und von *Na*-Cell III auch ein Faserdiagramm erhalten haben.

## 6. Änderung der Natroncellulosen bei Behandlung mit Wasser und Methanol.

a) Behandlung mit Wasser. Erwartungsgemäss verschwinden die Röntgendiagramme von *Na*-Cell I und *Na*-Cell II beim Auswaschen der Fasern mit Wasser. Dabei scheint uns die Beobachtung wesentlich zu sein, dass nach dem Auswaschen die Röntgenbilder der alkalifreien Fasern trotz gleicher Alkalikonzentration bei Herstellung der Natroncellulose verschieden ausfallen, je nachdem, ob die Bildung der Natroncellulose und die nachfolgende Auswaschoperation im gespannten oder ungespannten Zustand durchgeführt worden war. Im Falle ungespannter Fasern erhält man oberhalb einer Natronlaugekonzentration von etwa 12·5% bei 18°[2]) beim Auswaschen mit Wasser das Diagramm der Hydratcellulose. Im gespannten Zustand dagegen hängen die beobachteten Diagramme der Auswaschprodukte sowohl vom Grad der Spannung als auch von der Konzentration der verwendeten Natronlauge ab. So beobachtet man bei gut gespannten Fasern, die in Natronlauge steigender Konzentration eingelegt waren, von etwa 30 bis 35%[3]) an beim Auswaschen Faserröntgendiagramme, in denen die Interferenzen der natürlichen Cellulose gegenüber denen

[1]) G. v. Susich und W. W. Wolff, loc. cit. [2]) Die Verhältnisse verschieben sich bekanntlich stark mit der Temperatur; über die Abhängigkeit von der Temperatur wird erst gelegentlich der Mitteilung über die präparativen Verhältnisse berichtet.
[3]) Wir spannen die Fasern auf Glasrahmen oder Glasplatten. Da dabei der Grad der Spannung nur schlecht definiert ist und ausserdem sicher nicht alle Fasern der verwendeten Bündel gleichmässig gespannt sind, so lassen sich unter den gegebenen Verhältnissen derartige Konzentrationsangaben nur annäherungsweise machen.

der Hydratcellulose in um so stärkerem Mass hervortreten, je höher die Konzentration der zur Bildung der Natroncellulose verwendeten Natronlauge war und je stärker gespannt worden war. Wir haben festgestellt, dass selbst bei mehrwöchentlichem Lagern von gut gespannten Ramiefasern in 45%iger Natronlauge nach dem Auswaschen in gespanntem Zustand nur die scharfen Interferenzen der natürlichen Cellulose vorhanden waren[1]). Über die Deutung der Erscheinung vgl. S. 405/406.

b) Behandlung mit Methanol. Bei Behandlung der faserigen *Na*-Cell I mit Methanol verschwinden die plastisch-elastischen Eigenschaften (vgl. S. 391) der Fasern (und zwar auffallend schnell) wahrscheinlich infolge von Entwässerung der intermicellaren Räume[2]), während das Röntgenbild besonders bei längerer Einwirkung an Schärfe sehr erheblich abnimmt. Die Abnahme der Schärfe der Intensitäten ist auf eine Zersetzung[3]) der *Na*-Cell I durch Methanol zurückzuführen, die so verläuft, dass der Abbau zunächst von der Oberfläche der Natroncellulosekristalle her beginnt und sich in dem Mass vervollständigt, als Methanol in das Kristallinnere einzudringen vermag. Die Beobachtung weist darauf hin, dass analytische Bestimmungen des Alkaligehalts nach dem Auswaschen der Fasern mit Alkohol nur mit Vorsicht zur Bestimmung stöchiometrischer Verhältnisse zwischen Alkali und Cellulose benutzt werden dürfen.

Behandelt man Fasern von *Na*-Cell II, die, wie auf S. 391 bemerkt ist, im Gegensatz zu den Fasern von *Na*-Cell I plastisch-elastische Eigenschaften vermissen lassen, mit Methanol, so beobachtet man zunächst bei ausreichend langer Behandlung die Ausbildung des Röntgenbildes von *Na*-Cell I, wobei ebenfalls die Schärfe der Interferenzen zu wünschen übriglässt. Es ist bemerkenswert, dass selbst nach 24stündiger Behandlung mit Methanol das Diagramm noch nicht mit dem der Cellulose bzw. Hydratcellulose identisch ist. Die Zersetzung von *Na*-Cell I erfolgt offenbar im Vergleich zur Zersetzung der *Na*-Cell II wesentlich träger, wofür ebenfalls die Ausführungen auf S. 391 bis 392 zu berücksichtigen sind.

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **4**, 321 bis 322 sowie 336 bis 337. 1929. [2]) Vgl. Z. angew. Ch. **43**, 471. 1930. [3]) Bei der Zersetzung muss berücksichtigt werden, dass neben der unmittelbaren Zerlegung von *Na*-Cell I in Cellulose und Natriumhydroxyd auch *Na*-Cell III als Zwischenstufe infolge der entwässernden Wirkung (man vgl. G. v. Susich und W. W. Wolff, loc. cit.) von Methanol auftritt. Die dann zu erwartende Bildung von Mischpräparaten würde die unscharfen Diagramme im Verlauf der Methanolbehandlung verständlich machen (man vgl. Z. physikal. Ch. (B) **7**, 23. 1930).

### 7. Bildung der Natroncellulosen bei Gegenwart von Methanol.

Die Behandlung von Ramiefasern mit wasserfreiem 20 % igem Natriumhydroxyd-Methanol führt selbst nach tagelanger Einwirkung bei 18° zu keiner Veränderung im Röntgenbild. Erst bei mehrwöchentlicher Einwirkung verschwinden die Interferenzen der Cellulose allmählich und an ihrer Stelle beobachtet man das gut ausgebildete Faserdiagramm der *Na*-Cell III bzw. der *Na*-Cell II. Es wurde ferner festgestellt, dass die Umwandlung von *Na*-Cell II in *Na*-Cell I durch methylalkoholisches Natriumhydroxyd bei Abwesenheit von Wasser nicht gelingt. Das Röntgenbild von *Na*-Cell II bleibt beim Einlegen der Fasern in 15- bis 18 % iges $NaOH$-Methanol im wesentlichen unverändert. Beim Behandeln faseriger *Na*-Cell II mit 20 % igem Natriumhydroxyd-Methanol beobachtet man indessen neben den ursprünglichen Interferenzen zwei auffallend scharfe Äquatorialinterferenzen ($d = 11{\cdot}3_1$ und $9{\cdot}8_2$ Å), über deren Bedeutung noch keine sicheren Aussagen gemacht werden können[1]). Auch die Umwandlung von *Na*-Cell I in *Na*-Cell II in Natriumhydroxyd-Methanol geht gar nicht oder auch nur sehr langsam vor sich. Unsere Erfahrungen reichen noch nicht aus, um endgültig zu beurteilen, ob sie auch bei sehr langer Einwirkung ausbleibt.

Mit zunehmendem Wassergehalt der methylalkoholischen Lauge aber bilden sich an Cellulosefasern sehr bald die beschriebenen Diagramme der Natroncellulosen aus. Wir heben hervor, dass in den wasserhaltigen methylalkoholischen Laugen das Gebiet des Übergangs von *Na*-Cell I in *Na*-Cell II bei etwa denselben Alkalikonzentrationen liegt[2]) wie im Falle der alkoholfreien Laugen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass jedenfalls für die Bildung von *Na*-Cell I sowie für die Umlagerung von *Na*-Cell II in *Na*-Cell I die Gegenwart von Wasser notwendig ist.

### 8. Die Natroncellulosen in ihrer Beziehung zur Faserquellung.

a) Volumenänderung. Als Mass der Quellung (totale Quellung) von Cellulosefasern gilt die Volumenzunahme des Bodenkörpers, für deren Bestimmung verschiedene Methoden angegeben worden sind.

[1]) Man muss dabei unter anderem auch an die Möglichkeit denken, dass durch Methanol in den Hautkammern der Faser (vgl. S. 405/406) gelöstes $NaOH$ infolge Raumbeschränkung (vgl. S. 405) in Richtung der Faserachse orientiert auskristallisiert. [2]) Über die genaue Abhängigkeit der Bildung der beiden Formen von der Alkalikonzentration bei Gegenwart von Methanol wird später berichtet.

Da derartige Messungen an den von uns benutzten Ramiefasern noch nicht abgeschlossen sind, begnügen wir uns für den Vergleich mit den Röntgenergebnissen vorläufig mit den bekannten Angaben über die Abhängigkeit der Quellung von der Natronlaugekonzentration. Nach E. Heuser und R. Bartunek[1]) liegt das Quellungsmaximum von Baumwollfasern bei Raumtemperatur bei etwa 14 volumprozentiger Natronlauge, und nach den Messungen von W. Weltzien und G. zum Tobel[2]) bei etwa 16 Volumproz. Für verschiedene Zellstoffe finden A. Lottermoser und H. Radestock[3]) das Quellungsmaximum bei 13 bis 15 Volumproz. *NaOH*. Wenn die einzelnen Fasersorten auch eine verschiedene Lage des Quellungsmaximums aufweisen, so geht doch aus dem Vergleich dieser Angaben mit den in Tabelle 3 zusammengestellten Röntgenergebnissen eindeutig hervor, dass das Quellungsmaximum in das Konzentrationsgebiet der Natronlauge fällt, in dem *Na*-Cell I gebildet wird.

b) Plastisch-elastische Eigenschaften. Kolumne 5 der Tabelle 3 enthält grobe Schätzungen bezüglich der plastisch-elastischen Eigenschaften der Alkalifasern, die bekanntlich infolge Flüssigkeitsaufnahme bei der Quellung von Cellulosefasern in auffälligem Mass auftreten[4]).

c) Micellarreihenverschiebung. Aus einer polariskopischen Untersuchung gequollener Cellulosefasern geht ferner hervor[4]), dass der bei der Faserquellung erfolgenden Faserverkürzung eine Verlagerung der Micellarreihen im Sinne einer Zunahme ihres Neigungswinkels gegen die Faserachse parallel geht, die sich im Röntgenbild in einer Verlängerung der Interferenzen längs der Debye-Scherrer-Kreise äussert. Aus Kolumne 3 und 4 der Tabelle 3 geht hervor, wie weit diese Entartung der Faserdiagramme der Natroncellulosen und der aus ihnen mit Wasser regenerierten Fasern geht. Es ist bekannt, dass die nach dem Auswaschen der Alkalicellulosefasern erhaltenen Hydratcellulosefasern im ganzen Gebiet der Hydratcellulosebildung eine starke Linienverlängerung im Röntgendiagramm zeigen. Durch Spannen der Fasern lässt sich dieser Effekt praktisch vollständig unterbinden. Für die Röntgendiagramme der faserigen Natroncellulosen beobachtet man, dass der Effekt trotz Verwendung unge-

[1]) E. Heuser u. R. Bartunek, Cellulosechemie **6**, 23. 1925. [2]) W. Weltzien und G. zum Tobel, Seide **31**, 132. 1926. [3]) A. Lottermoser u. H. Radestock, Z. angew. Ch. **40**, 1508. 1927. [4]) Vgl. dazu K. Hess, C. Trogus, N. Lubitsch und L. Akim, Koll. Z. **51**, 89. 1930. K. Hess, Z. angew. Ch. **43**, 471. 1930.

spannter Fasern (Ramie) ausschliesslich nur im Gebiet starker Quellung, d. h. zwischen 13- bis 16%iger Natronlauge, auftritt, also nur im Bereich der Existenz von *Na*-Cell I (vgl. Kolumne 3 in Tabelle 3). Es geht daraus hervor, dass die Micellarreihenverlagerung, ähnlich wie bei der Quellung in Kupferamminlösung bzw. bei der Quellung von faserigen Celluloseestern in organischen Flüssigkeiten, auch bei diesem System mit der Quellung bzw. der Formänderung der Fasern gekoppelt ist, und dass sich auch für die Verlagerung der Micellarreihen die *Na*-Cell I verantwortlich erweist.

Aus Kolumne 4 der Tabelle 3 geht hervor, dass eine derartige Linienverlängerung im Diagramm für die nach dem Auswaschen der Alkalicellulosen entstehende Hydratcellulose[1]) im *ganzen* Konzentrationsbereich besteht. Das ist verständlich, denn beim Auswaschen mit Wasser wird von 16%iger Lauge ab das kritische Konzentrationsgebiet maximaler Quellung (13 bis 16% $NaOH$) durchlaufen. In diesem Sinne vermeiden wir die Entartung des Diagramms bei der Zersetzung der Natroncellulosen zu Hydratcellulose in ungespanntem Zustand (selbstverständlich mit Ausnahme des kritischen Konzentrationsbereichs) dadurch, dass nicht unmittelbar mit Wasser, sondern zunächst vorsichtig mit Alkohol die Hauptmenge der anhaftenden Natronlauge aus der Faser entfernt und dann erst mit Wasser ausgewaschen wird.

*Zusammenfassend geht aus dem vorangehenden hervor, dass die dem Röntgendiagramm der Fig. 1 entsprechende Na-Cell I im wesentlichen in dem Konzentrationsgebiet der Alkalilauge vorliegt, in dem die Fasern ein Optimum der für die Quellung typischen Eigenschaften aufweisen, während die dem Röntgendiagramm der Fig. 2 entsprechende Na-Cell II für das Gebiet charakteristisch ist, in dem die typischen Quellungserscheinungen fehlen*[2]).

### 9. Röntgenfaserdiagramme von Kalium- und Lithiumcellulose.

Ähnlich wie mit Natronlauge entstehen auch mit Kali- und Lithionlauge charakteristische Verbindungen, die sich durch scharfe und punktreiche Faserdiagramme auszeichnen. Bereits in der Verschiebekamera bei ausgeblendetem Äquator erkennt man deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Alkalicellulosen. In Fig. 6, Nr. 5 und 7, sind die ausgeblendeten Äquatorialinterferenzen einer Kaliumcellulose

[1]) Vgl. R. O. Herzog und G. Londberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 331. 1924.
[2]) Die in diesem Gebiet noch wahrnehmbare Faserverbreiterung bei nahezu fehlender Plastizität der Fasern ist, wie man den Gitterkonstanten entnehmen kann, im wesentlichen auf den Einbau der $NaOH$-Moleküle in das Gitter zurückzuführen, ähnlich wie es im Falle der Kupferalkalicellulosen nachgewiesen worden ist. *Na*-Cell III zeigt ebenfalls keine plastischen Eigenschaften.

und einer Lithiumcellulose wiedergegeben. Die Kaliumcellulose war mit 18·5 Gewichtsproz. Kalilauge, die Lithiumcellulose mit 10·9 Gewichtsproz. Lithionlauge, beide bei Raumtemperatur erhalten und in Berührung mit der Flotte röntgenographiert worden. Bei der Kaliumcellulose beobachtet man auf dem Äquator drei Intensitäten, von denen die stärkste unscharf und schwer vermessbar ist ($d$ = etwa 12 Å), die zweite einem Netzebenenabstand von $d = 4{\cdot}4_5$ Å und die dritte einem Netzebenenabstand von $d = 3{\cdot}9_7$ Å entspricht. Die dritte Intensität stellt möglicherweise noch die 0 0 2-Interferenz der natürlichen Cellulose dar.



Fig. 8. Röntgenfaserdiagramm von Lithiumcellulose, aufgenommen unter 10·9 Gewichtsproz. Lithionlauge. Plattenabstand 25 mm.

Bei der Lithiumcellulose beobachtet man fünf Äquatorialinterferenzen, entsprechend $d$ = etwa 18, 10·5, $4{\cdot}6_9$, $4{\cdot}3_4$ und 4·02 Å. Die Interferenz $A_5$ kann möglicherweise wieder die 0 0 2-Interferenz der natürlichen Cellulose sein, deren Kristallite unter diesen Reaktionsverhältnissen noch nicht alle umgesetzt sind.

Nr. 6 in Fig. 6 entspricht dem Äquator eines unter 10·2 %iger Lithionlauge aufgenommenen Ramiefaserbündels (gespannt), auf dem neben den Interferenzen der Lithiumcellulose noch solche der natür-

lichen Ramiecellulose (vgl. Nr. 8 in Fig. 7) zu erkennen sind. 10·2 %ige Lithionlauge vermag also unter diesen Bedingungen noch nicht alle Kristallite der verwendeten Ramiefaser (gespannt) in Lithiumcellulose zu verwandeln.

In Fig. 8 ist das vollständige Faserdiagramm dieser Lithiumcellulose, beide unter Lauge aufgenommen, wiedergegeben.

Tabelle 5.
Bestimmung der Faserperiode einer Kalicellulose.

| Interferenz | Intensität | *d* in Å | Schichtlinien-produkt | Faserperiode in Å |
|---|---|---|---|---|
| $A_0$* | s.st. | etwa 12 | — | — |
| $A_1$ | s.st. | 4·45 | — | — |
| $A_2$ | sch. | 3·97 | — | — |
| $I_1$ | sch. | 9·36 | 0·1522 | **10·12** |
| $II_0$ | sch. | 5·12 | 0·3005 | **10·24** |
| $II_1$ | sch. | 4·45 | 0·2980 | **10·32** |
| $III_0$ | m.st. | 3·42 | 0·4418 | **10·26** |
| $III_1$ | sch. | 3·02 | 0·4583 | **10·08** |

*) Unscharf.

Tabelle 6.
Bestimmung der Faserperiode einer Lithiumcellulose.

| Interferenz | Intensität | *d* in Å | Schichtlinien-produkt | Faserperiode in Å |
|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | s.st. | 18 | — | — |
| $A_2$ | st. | 10·5 | — | — |
| $A_3$ | s.st. | 4·69 | — | — |
| $A_4$ | st. | 4·34 | — | — |
| $A_5$ | sch. | 4·02 | — | — |
| $I_1$ | sch. | 4·96 | 0·1461 | **10·56** |
| $II_0$ | st. | 5·28 | 0·2924 | **10·56** |
| $II_1$ | sch. | 4·60 | 0·2974 | **10·36** |
| $III_0$ | st. | 3·37 | 0·4447 | **10·41** |

Tabelle 5 enthält die Bestimmung der Faserperiode der Kaliumcellulose, Tabelle 6 die entsprechende Bestimmung für die Lithiumcellulose. Kaliumcellulose hat danach eine Faserperiode von 10·2 ± 0·2 Å, Lithiumcellulose eine solche von 10·4 ± 0·2 Å. Beide Doppelverbindungen gehören also dem Typus der *Na*-Cell I an[1]). In Fig. 9

[1]) Für die Faserperiode besteht indessen nach den Erfahrungen bei der *Na*-Cell I auch die Möglichkeit eines doppelt so grossen Wertes.

ist entsprechend Fig. 3 eine Schwenkaufnahme der Kaliumcellulose, und in Fig. 10 eine Schwenkaufnahme der Lithiumcellulose wiedergegeben, aus denen hervorgeht, dass die meridialen Reflexe in beiden Fällen auffallend gut ausgebildet sind.

Wir haben festgestellt, dass sowohl Kalium- als auch Lithiumcellulose in mehreren Formen existieren, über die gelegentlich Näheres mitgeteilt werden soll.

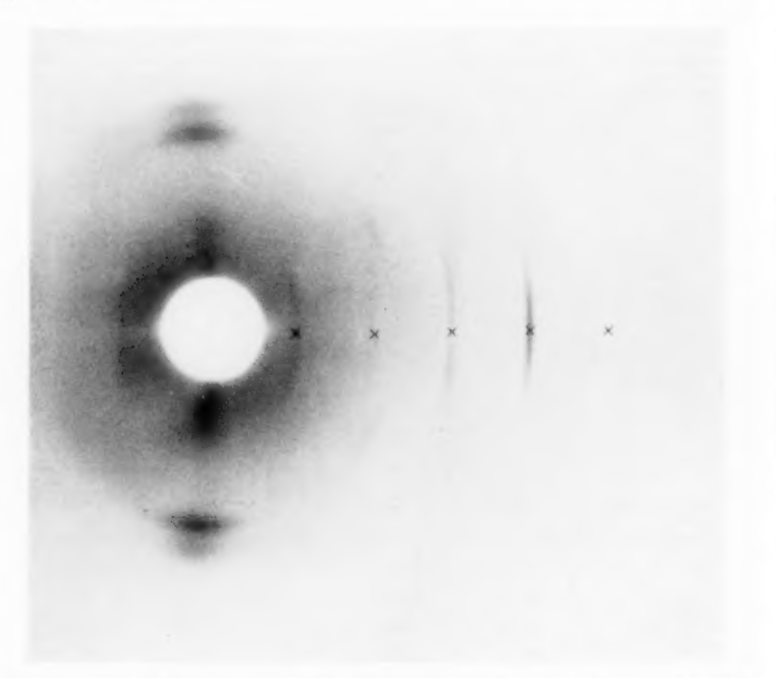


Fig. 9. Schwenkaufnahme von Kaliumcellulose (Schwenkachse ⊥ Faserachse; Schwenkungswinkel 90°; Durchmesser der Kamera 142·6 mm).

### 10. Folgerungen.

Die vorangehenden Beobachtungen zeigen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Quellung von Cellulosefasern in Kupferamminlösung[1]), dass bei der Einwirkung des Quellungsmittels faserige Umsetzungsprodukte entstehen, die bei der röntgenographischen Untersuchung neue scharfe Faserdiagramme zeigen. Diese sind als Ausdruck für die Bildung chemischer Verbindungen zwischen

[1]) C. Trogus und K. Hess, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 1. 1929. (A) **145**, 401. 1930.

Cellulose und dem Quellungsmittel anzusprechen, die wahrscheinlich ähnlich wie die bekannten Doppelverbindungen zwischen Oxy- bzw. Polyoxyverbindungen und Alkalien aufgebaut sind[1]).

Schon die früheren Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalien auf Cellulosefasern führten zu der Feststellung, dass bei derartigen Vorgängen die Micelle der Cellulosefasern eine weitgehende Veränderung erleiden. Die zur Zeit dieser Untersuchungen noch unvollkommen entwickelte Aufnahmetechnik verhinderte indessen die

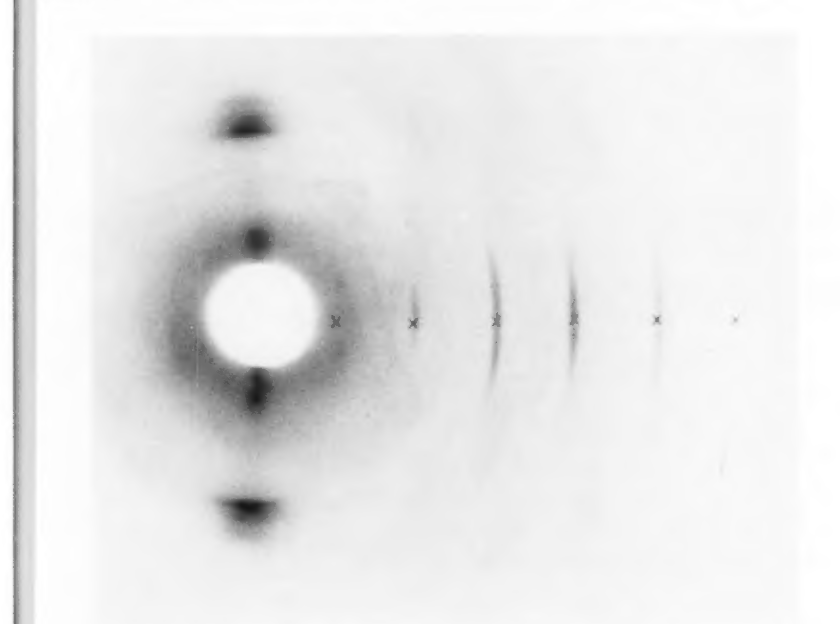


Fig. 10. Schwenkaufnahme von Lithiumcellulose (Schwenkachse ⊥ Faserachse; Schwenkungswinkel 90°; Durchmesser der Kamera 142·6 mm).

genaue Erkennung der Vorgänge, in dem z. B. eine für Natronlauge, Kalilauge und Lithionlauge praktisch gleiche Änderung des Gitters (Auftreten nur eines einzigen „Alkalicellulosestreifens", der an der gleichen Stelle im Diagramm zu liegen schien) als unspezifische Wirkung dieser Alkalien im Sinne einer Gitterdeformation durch Quellung zu deuten versucht wurde. Als besonderes Kennzeichen dieser Deformation galt gerade die Linienarmut der Diagramme.

[1]) K. Hess, Z. angew. Ch. **38**, 230. 1925. Die Chemie der Cellulose, S. 271f.

Mit der unvollständigen Ausbildung von Röntgendiagrammen von Cellulosefasern nach oder während der Behandlung mit Quellungsmitteln ist ferner die Konstitution der Cellulose in Zusammenhang gebracht worden[1]).

Die Tatsache, dass aber bei allen bisher eingehender untersuchten Quellungserscheinungen[2]) scharfe, punktreiche Röntgendiagramme auftreten, die sich grundsätzlich nicht mehr von den Röntgendiagrammen normaler Verbindungen unterscheiden, zeigt, dass man die Ergebnisse einer unvollkommenen Aufnahmetechnik überschätzt hat und dass man diese Quellungserscheinungen nicht mehr als den Ausdruck einer besonderen Eigenart der Cellulose betrachten muss.

Infolge der beobachteten scharfen Röntgenbilder kann ein Zweifel nicht mehr darüber bestehen, dass während der Quellung der Fasern chemische Verbindungen zwischen Cellulose und dem Quellungsmittel entstehen, so dass man für die Quellungserscheinungen an den Fasern nicht die Cellulose selbst, sondern die Eigenschaften dieser chemischen Verbindungen heranziehen muss.

In diesem Sinne deuten wir die Quellung als den Ausdruck für die Entstehung einer im Quellmittel löslichen Verbindung im Faserinnern.

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die Quellung in Natronlauge, so ist zu fordern, dass *Na*-Cell I im Quellungsmittel leicht, *Na*-Cell II und *Na*-Cell III dagegen schwer löslich ist[3]), ähnlich wie es im Falle der Kupferamminlösung für die beiden Kupferalkalicelluloseverbindungen gefolgert wurde.

Bei den Kupferalkalicellulosen wurden die Bedingungen festgelegt, unter denen 1. nur chemische Umsetzung im Faserverband erfolgt, 2. neben chemischer Umsetzung Quellung der Fasern bei gleichzeitiger Erwerbung plastisch-elastischer Eigenschaften auftritt.

---

[1]) Man vgl. z. B. K. R. Andress, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 204 bis 206. 1929.
[2]) Man vgl. besonders noch Z. physikal. Ch. (B) **6**, 14. 1929. **7**, 19. 1929. **9**, 165. 1930. Z. angew. Ch. **43**, 477 bis 478. 1930. [3]) Diese Folgerung steht z. B. in guter Übereinstimmung mit der bekannten Beobachtung, dass Cellulose A (Hess und Weltzien, Lieb. Ann. **435**, 44, 120. 1923) in verdünnter Natronlauge leicht löslich ist, aus der sie auf Zusatz konzentrierter Lauge in Form einer schwer löslichen alkalihaltigen Verbindung ausgefällt wird. Entsprechend ist die Beobachtung zu deuten, dass Cellulose A aus verdünnter Natronlauge durch Alkohol in Form eines alkalihaltigen Niederschlags gefällt wird. Dieser Niederschlag dürfte im wesentlichen *Na*-Cell I und unter entsprechenden Bedingungen *Na*-Cell III enthalten.

und mit der Quellung zunehmende Mengen der Celluloseverbindung in Lösung gehen, 3. völlige Auflösung zu beobachten ist.

Analog liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Natronlauge auf Cellulosefasern. Man beobachtet:

1. Bei hoher Natronlaugekonzentration (über 21%) die Bildung der *Na*-Cell II, ohne dass dabei die Fasern Kennzeichen besonderer Quellung zeigen.

2. Bei niederer Natronlaugekonzentration (unterhalb 19%) neben der Bildung von *Na*-Cell I starke Quellung der Fasern, und zwar für Ramiefasern im Maximum bei etwa 14 bis 16%, und Inlösunggehen einer geringen Menge Cellulose.

3. Das Gebiet völliger Auflösung durch Natronlauge ist bei natürlichen Fasern nicht ohne weiteres zu beobachten. Doch nimmt die Menge gelöster Anteile mit der Desorganisierung der Fasern, z. B. durch Umfällen oder nach mechanischem Zerkleinern (z. B. „Totmahlen"), zu. So geht z. B. die früher beschriebene Cellulose A[1]) schon mit 8%iger Natronlauge vollständig in Lösung.

Offenbar handelt es sich bei der Einwirkung von Kupferamminlösungen und Natronlauge um so weitgehend analoge Vorgänge, dass man jetzt versuchen kann, sie gleichmässig zu deuten[2]).

Ähnlich wie bei der Quellung und Lösung von Cellulosefasern in Kupferamminlösung[3]) ist für die Quellungs- und Lösungsvorgänge von Cellulose in Alkalien die Architektur der Cellulosefasern weitgehend zu berücksichtigen, die nach den Untersuchungen M. Lüdtkes[4]) und neuerdings auch verschiedener anderer Autoren durch ein Fremdhautsystem gekennzeichnet ist, durch das eine bisher unbekannte Zahl von Cellulosemicellen nach aussen durch Häute jeweils umschlossen ist, für die elastische und semipermeable Eigenschaften gefordert werden. Für den speziellen Fall der Natroncellulose sind die Häute durchlässig für Natriumhydroxyd und Wasser und undurchlässig für *Na*-Cell I. Unter dieser Annahme lassen sich alle im vorangehenden mitgeteilten Beobachtungen zwanglos erklären.

Die Cellulosefaser ist mit einem System osmotischer Zellen zu vergleichen, in die zunächst das Reaktionsmedium eindringt und sich

[1]) K. Hess und W. Weltzien, Lieb. Ann. **435**, 44f. 1923. [2]) Vgl. dazu auch K. Hess, Papierfabrikant **28**, 169, 174. 1930. [3]) Hess, Trogus und Uhl, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 431. 1929. J. Sakurada, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2027. 1930. [4]) M. Lüdtke, Lieb. Ann. **466**, 40. 1928. K. Hess und L. Akim, Abhandlung im Druck.

innerhalb der Zellen mit der Cellulosesubstanz topochemisch umsetzt. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Löst sich die gebildete Verbindung in dem innerhalb der Hautkammer vorhandenen Reaktionsmedium leicht, so tritt bei intaktem Hautsystem nach Massgabe der Löslichkeit der Verbindung Quellung auf, die dadurch zustande kommt, dass der gelöste Anteil der löslichen Verbindung einen osmotischen Druck auf die Kammerwand ausübt, demzufolge Flüssigkeit von aussen in die Kammer solange nachdrängt, wie es die Elastizität und die Festigkeit der Häute zulässt.

2. Ist die neugebildete Celluloseverbindung im Reaktionsmedium unlöslich oder schwer löslich, so beobachtet man die Quellungserscheinungen nicht.

Der erste Fall liegt bei *Na*-Cell I, der zweite Fall bei *Na*-Cell II vor.

Es ergibt sich daraus die Behauptung, dass das Optimum der Quellung der Faser beim Optimum der Löslichkeit der Celluloseverbindung liegt.

Diese Vorstellung gibt ferner eine befriedigende Erklärung für die Beobachtung, dass die Umsetzung und die Quellung von Cellulosefasern weitgehend durch Spannen der Fasern beeinflusst wird (vgl. S. 395 und 396). Man kann bei der Umsetzung im Faserverband die einzelne Hautkammer der Fasern im gespannten und ungespannten Zustand mit zwei osmotischen Zellen vergleichen, die in Berührung mit der gleichen Aussenflüssigkeit stehen und auf deren Inhalt verschieden grosse äussere Drucke ausgeübt werden. Die Änderungen der Konzentrationen an gelöster Celluloseverbindung in den Zellen werden sich solange vollziehen, bis sich das Gleichgewicht zwischen osmotischem Druck und äusserem Druck eingestellt hat, so dass in der Zelle des höheren Aussendruckes eine höhere Konzentration an Celluloseverbindung herrscht als in der Zelle niederen Druckes. Spielt sich innerhalb der osmotischen Zellen eine Reaktion ab, die wie das aufgefundene Beispiel der Alkalicellulosebildung stark konzentrationsabhängig ist, so ist leicht verständlich, wenn die Bildung einer Verbindung im Faserverband von der Spannung des Systems abhängt.

Zum Schluss heben wir hervor, dass die drei Alkaliverbindungen für das Verständnis des Mechanismus der Cellulosereaktionen wichtig sind, die unter Vermittlung von Alkalicellulose vor sich gehen. Zu diesen Reaktionen gehören die Veresterung der Cellulose mit Säurechlorid, ihre Alkylierung mit Alkylsulfaten bzw. Alkylhalogeniden und ihre Umwandlung in Xanthogenate. Die Feststellung, dass es minde-

stens drei charakteristische Natroncellulosen gibt, die innerhalb verhältnismässig enger Grenzen der Versuchsbedingungen ineinander übergehen können und die als Zwischenstufen bei diesen Reaktionen in Betracht kommen, lässt erwarten, dass die in Frage stehenden Reaktionen sehr vielgestaltig sind.

Die Eindeutigkeit des Reaktionsverlaufs und die Einheitlichkeit des Reaktionsprodukts dürfte nur dann gesichert sein, wenn man diesen Verhältnissen dadurch Rechnung trägt, dass man die Reaktionsbedingungen sehr genau konstant hält. Infolge der charakteristischen Röntgenbilder ist es jetzt möglich, den Verlauf dieser Reaktionen schärfer zu kontrollieren und die Reaktionsprodukte besser zu charakterisieren als es bisher möglich war.

So zeigte sich z. B., dass die in der üblichen Weise hergestellten und nach Th. Lieser[1]) gereinigten Xanthogenate alle nur das Röntgendiagramm der *Na*-Cell III zeigen. Dadurch ist bewiesen, dass diese Präparate wesentliche Anteile von Natroncellulose enthalten, und dass es nicht zulässig ist, aus der analytisch ermittelten Zusammensetzung stöchiometrische Verhältnisse abzuleiten. Diese Feststellung führt zu der Auffassung, dass der Xanthogenisierungsprozess eine topochemische Reaktion zwischen einer oder mehrerer der Natroncellulosen und Schwefelkohlenstoff ist, die unter den technischen Bedingungen abgebrochen wird, bevor noch das Natroncellulosemicell vollständig durchreagiert hat. Dadurch wird verständlich, dass bei der technischen Xanthogenierung wesentlich weniger Schwefelkohlenstoff notwendig ist, als man nach den bisherigen Auffassungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Cellulosexanthogenats annehmen sollte. Bei der von Th. Lieser vorgeschlagenen „Reinigung" des Rohxanthogenats mit Methanol wird ausserdem die in den Rohpräparaten vorhandene *Na*-Cell I in *Na*-Cell III übergeführt.

Versucht man, für das Reaktionsprodukt zwischen Schwefelkohlenstoff und Alkalicellulose eine stöchiometrische Beziehung festzulegen, so kommt selbstverständlich für derartige Bemühungen nur der Teil der ursprünglichen Alkalicellulosefaser in Betracht, der tatsächlich mit Schwefelkohlenstoff in Reaktion getreten ist. In diesem Sinne ist trotz der zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre die wahre Zusammensetzung des Cellulosexanthogenats noch nicht bekannt.

[1]) Th. Lieser, Lieb. Ann. **464**, 43. 1928. **470**, 104. 1929. **483**, 132. 1930. Cellulosechemie **10**, 21. 1929.

## Zusammenfassung.

Die Einwirkung der Natronlauge auf Cellulosefasern führt in Abhängigkeit von der Natriumhydroxydkonzentration zu zwei charakteristischen Verbindungen, von denen die eine (*Na*-Cell I) für die Quellungserscheinungen verantwortlich zu machen ist. Die Quellung der Fasern ist darauf zurückzuführen, dass diese Verbindung im Reaktionsmedium löslich ist, aber infolge eines innerhalb der Fasern angeordneten elastischen und semipermeablen Hautsystems nicht in Lösung gehen kann. Ähnlich lässt sich auch für die Quellung der Cellulosefasern in Kalilauge und Lithionlauge die Bildung charakteristischer chemischer Verbindungen auf röntgenographischem Wege nachweisen.

---

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Bereitstellung weiterer Mittel, die auch diese Untersuchung ermöglicht hat.

# Über den Raman-Effekt in Salzlösungen. II.

Von

**H. Braune und G. Engelbrecht.**

(Eingegangen am 19. 12. 30.)

Es werden Beobachtungen über den RAMAN-Effekt in Lösungen von $HgJ_2$, $Hg(CN)_2$, $K_2HgCl_4$, $K_2HgBr_4$, $K_2HgJ_4$, $KAgJ_2$, $KCdCl_3$, $K_2CdJ_4$, $CdJ_2$, $K_2Hg(CN)_4$, $KAg(CN)_2$ und $K_3Cu(CN)_4$ beschrieben. $HgJ_2$ gibt wie $HgCl_2$ und $HgBr_2$ eine Frequenz, die der optisch inaktiven Schwingung des geradlinigen Moleküls zugeschrieben wird. Die komplexen Quecksilberhalogenide zeigen ein RAMAN-Spektrum, welches dem der Halogenide sehr ähnlich ist. Es tritt eine Linie mit etwas kleinerer Frequenz auf. Sie wird als optisch inaktive Schwingung der Halogenatome gegen das $Hg$-Atom aufgefasst. $KCdCl_3$ gibt wie $CdCl_2$ keinen RAMAN-Effekt. $KCdJ_4$ zeigt eine starke RAMAN-Frequenz, die gleiche Frequenz tritt infolge der Selbstkomplexbildung schwach auch in $CdJ_2$-Lösungen auf. $KAg(CN)_2$ gibt eine RAMAN-Linie, die der Schwingung der $CN$ gegen das Zentralatom entsprechen dürfte, die anderen komplexen Cyanide zeigen keine solche Frequenz. Die Frequenz der inneren Schwingung des $CN$ zeigt eine Abstufung in der Reihenfolge Nitril, $Hg(CN)_2$, $K_2Hg(CN)_4$, $KAg(CN)_2$, $K_3Cu(CN)_4$, $KCN$.

Vor kurzem haben wir einige Beobachtungen über den RAMAN-Effekt an Lösungen von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ beschrieben[1]). In wässerigen Lösungen konnte für Quecksilberchlorid eine RAMAN-Frequenz von $\Delta\nu = 320$ gefunden werden, die wir dem Molekül $HgCl_2$ zuschrieben. Entsprechende Beobachtungen wurden gleichzeitig auch von L. A. WOODWARD[2]) mitgeteilt. Der RAMAN-Effekt von $HgBr_2$, das in Wasser schwer löslich ist, war von uns in Essigesterlösung untersucht worden und hatte eine Linie mit der Frequenz $\Delta\nu = 205\ \text{cm}^{-1}$ ergeben. Dass die Art des Lösungsmittels nur von untergeordnetem Einfluss auf die Frequenz ist, hatte sich durch Untersuchung von $HgCl_2$ in Essigesterlösung gezeigt, welches hier $\Delta\nu = 331$ ergeben hatte, mit sehr kleiner (aber doch wohl sicher festgestellter) Abweichung gegen den oben angegebenen Wert in wässeriger Lösung. Wir haben inzwischen noch eine Reihe von Versuchen an $HgJ_2$ und $Hg(CN)_2$ sowie an einigen Komplexsalzen, namentlich des Quecksilbers, ausgeführt, über die im folgenden berichtet werden soll.

[1]) BRAUNE und ENGELBRECHT, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 1. 1930. [2]) WOODWARD, Physikal. Z. **31**, 793. 1930.

$HgJ_2$.

Da das Salz in Wasser sowie in Essigester zu schwer löslich ist, wurde hier die Untersuchung in absolut alkoholischer Lösung vorgenommen. Zum Anschluss an die früheren Beobachtungen wurde zunächst $HgBr_2$ in alkoholischer Lösung untersucht. Wir fanden als $\Delta\nu$ der Molekülschwingung für drei ausgemessene Linien 204, 205 und 207 $cm^{-1}$ in bester Übereinstimmung mit den oben für Essigesterlösung angeführten Werten. Quecksilberjodid ist in kaltem Alkohol nicht gut löslich. Es wurde deshalb bei einer Temperatur von 50° bis 55° C gearbeitet. Das Salz wurde bei dieser Temperatur bis zur Sättigung gelöst, durch ein analytisches Filter filtriert und die Lösung in das Beobachtungsrohr eingefüllt. Die Konzentration wurde nach den Versuchen bestimmt und betrug 4·1 Gewichtsproz. Trotz dieser geringen Konzentration trat das RAMAN-Spektrum des Salzes mit grosser Deutlichkeit auf. Die Expositionsdauern schwankten von 5 bis 60 Minuten. Es wurden drei Linien, entsprechend einer RAMAN-Frequenz gefunden. Die Daten zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

| Erregerlinie | RAMAN-Linie | $\Delta\nu$ | | |
|---|---|---|---|---|
| 22943 | 22796 | 147 | st. | sehr stark |
| 22943 | 23102 | 152 | ast. | stark |
| 24711 | 24559 | 152 | st. | mässig stark (wegen Absorption) |
| | | Mittel: 150 | | |

In unserer vorigen Mitteilung hatten wir die beobachtete RAMAN-Frequenz der optisch inaktiven symmetrischen Schwingung der Halogenatome gegen das Quecksilberatom in dem als linear aufgefassten Molekül zugeordnet; daraus folgte die Möglichkeit aus der Frequenz eines der drei Halogenide die der beiden anderen zu berechnen; die elastische Kraft wurde hierbei als proportional der zur Dissoziation in dem $Hg$-Atom und zwei Halogenatome nötigen Energie eingesetzt. Es ist also:

$$\frac{\nu_{HgCl_2}}{\nu_{HgBr_2}} = \sqrt{\frac{W_{\text{Diss}\,HgCl_2} \cdot \text{Atgew. } Br}{W_{\text{Diss}\,HgBr_2} \cdot \text{Atgew. } Cl}}.$$

Die Dissoziationswärmen wurden für $HgCl_2$, $HgBr_2$ und $HgJ_2$ zu 104, 89 und 68·3 kcal angenommen[1]).

[1]) Diese beziehen sich auf das gasförmige System. Erfahrungsgemäss bestehen zwischen den RAMAN-Frequenzen im flüssigen und im Dampfzustand nur geringe Unterschiede.

Die Zahlen in der letzten Spalte der Tabelle 2 sind in dieser Weise aus dem $\Delta\nu$ des $HgCl_2$ berechnet. Für $HgCl_2$ ist der in Essigesterlösung gefundene Wert eingesetzt, da sich gezeigt hatte, dass zwischen Essigester- und Alkohollösung bei $HgBr_2$ kein die Versuchsfehler überschreitender Unterschied auftrat.

Die gute Übereinstimmung spricht für das Zutreffen der gemachten Annahmen.

Tabelle 2.

| | gefunden | berechnet |
|---|---|---|
| $HgCl_2$ . . . | 331 | (331) |
| $HgBr_2$ . . . | 205 | 205 |
| $HgJ_2$ . . . . | 150 | 142 |

### $Hg(CN)_2$.

Unsere Aufnahmen wurden an bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen von Quecksilbercyanid in Wasser ausgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

| Erregerlinie | RAMAN-Linie | $\Delta\nu$ | | |
|---|---|---|---|---|
| 22943 | 20749 | 2194 | st. | stark |
| 22943 | 22682 | 261 | st. | mässig stark |
| 24711 | 22522 | 2189 | st. | stark |
| 24711 | 24455 | 257 | st. | schwach |
| 24711 | 24973 | 262 | ast. | „ |
| 24711 | 26897 | 2186 | ast. | sehr schwach |
| 27361 | 25163 | 2198 | st. | stark |
| 27395 | 25197 | 2198 | st. | „ |

Quecksilbercyanid ist bereits von PETRIKALN und HOCHBERG in Methylalkohol[1]) und von L. A. WOODWARD in Wasser[2]) untersucht. Unsere eigenen Aufnahmen ergaben die innere $CN$-Frequenz in Übereinstimmung mit WOODWARD zu 2195 $cm^{-1}$, während PETRIKALN und HOCHBERG den etwas höheren Wert von 2204 $cm^{-1}$ angeben; die kleine Differenz kommt offenbar auf Rechnung des Lösungsmitteleinflusses. Unsere Erfahrungen bezüglich der Intensität der von der inneren $CN$-Schwingung herrührenden Schwingung decken sich nicht mit den Angaben von WOODWARD, der den Effekt als schwach bezeichnet. Unsere Belichtungszeiten bewegten sich in den Grenzen von 10 Minuten

[1]) PETRIKALN und HOCHBERG, Z. physikal. Ch. (B) 8, 440. 1930. [2]) WOODWARD, loc. cit.

bis 18 Stunden. Die STOKESsche Linie der inneren Cyanfrequenz zu 24711 war bei einer Exposition von 20 Minuten bereits mit aller Deutlichkeit zu sehen.

Unsere Aufnahmen zeigen nun ausser den erwähnten noch drei Linien, die mit wesentlich geringerer Intensität auftraten und offenbar deshalb bisher unbemerkt blieben. Es handelt sich um eine Schwingung mit $\Delta\nu = 260$, die wir in Analogie mit den Quecksilberhalogeniden der symmetrischen Schwingung der Cyangruppen gegen das Quecksilberatom zuordnen. Wenn diese Zuordnung richtig ist, so lässt sich ein Schluss auf die Dissoziationswärme des $Hg(CN)_2$ ziehen, entsprechend der bei den Quecksilberhalogeniden besprochenen Rechnungsweise. Es folgt durch Vergleich mit $HgCl_2$ für die Reaktion

$$2\,CN + Hg = Hg(CN)_2$$

eine Wärmetönung von 104 kcal. Unter Zuhilfenahme der Gleichung

$$Hg_{\text{Dampf}} + (CN)_2 = Hg(CN)_{2\ \text{Dampf}}$$

lässt sich die Dissoziationswärme von $(CN)_2$ berechnen. Leider ist die Verdampfungswärme des $Hg(CN)_2$ wegen der grossen Zersetzlichkeit des Salzes nicht bekannt. Wenn man sie in Analogie zu den Quecksilberhalogeniden zu ungefähr 20 kcal schätzt, so ergibt sich für die Bildungswärme von $Hg(CN)_2$-Dampf aus $Hg$-Dampf und $(CN)_2$ aus der Wärmetönung der Reaktion

$$Hg_{\text{fl}} + (CN)_2 = Hg(CN)_{2\ \text{fest}}$$

ein Wert von 6 kcal. Damit folgt für die Reaktion $2\,CN = (CN)_2$ eine Wärmetönung von 98 kcal, die durchaus in der zu erwartenden Grössenordnung liegt[1]; darin scheint uns eine Stütze für die Deutung der gefundenen Linien zu liegen.

Merkwürdig ist das Auftreten der Linie von der Frequenz 26897 cm$^{-1}$. Diese Linie besitzt sehr geringe Intensität und trat nur auf Aufnahmen von 18 Stunden Belichtungszeit auf. Sie lässt sich nur als Anti-STOKESsche Linie zu 24711 (mit einer RAMAN-Frequenz von 2186 in guter Übereinstimmung mit den anderen der inneren Cyanfrequenz entsprechenden Linien) deuten. Freilich erscheint ihre Intensität für diese Zuordnung doch reichlich gross. Einer Frequenz von 2186 cm$^{-1}$ entspricht bei Zimmertemperatur ein BOLTZMANN-Faktor von $10^{-4}$, während die Intensität der Linie nach der Belichtungsdauer, die für ihr Erscheinen notwendig war, im Vergleich

[1]) Aus der Bildungswärme des $(CN)_2$ und der aus optischen Daten bekannten Bindungsenergie im $CN$ folgt der Wert 72 kcal (vgl. H. v. HARTEL und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) 11, 97. 1930).

zu der für die zugehörige STOKESsche Linie nötigen Zeit (15 Minuten) auf etwa das $10^{-2}$fache der STOKESschen Linie sich schätzen lässt.

**$K_2HgCl_4$, $K_2HgBr_4$, $K_2HgJ_4$, $KCdCl_3$, $KAgJ_2$.**

Im Anschluss an die Versuche mit Quecksilberhalogeniden untersuchten wir auch die Komplexverbindungen mit den entsprechenden Alkalihalogeniden. Quecksilberhalogenid und Alkalihalogenid wurden im gewünschten Verhältnis gelöst. Im Falle des Chlorids wurde die Zusammensetzung der Lösung in weiten Grenzen variiert. Die Lösungen enthielten:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 9·6 g $HgCl_2$ in | 100 g Lösung, | 0·43 Mol $KCl$ | auf 1 Mol $HgCl_2$ |
| 2. | 9·6 g $HgCl_2$ ,, | 100 g ,, | 0·86 ,, $KCl$ | ,, 1 ,, $HgCl_2$ |
| 3. | 9·6 g $HgCl_2$ ,, | 100 g ,, | 1·29 ,, $KCl$ | ,, 1 ,, $HgCl_2$ |
| 4. | 24·2 g $HgCl_2$ ,, | 100 g ,, | 2·36 ,, $KCl$ | ,, 1 ,, $HgCl_2$ |
| 5. | 8·1 g $HgCl_2$ ,, | 100 g ,, | 8·6 ,, $KCl$ | ,, 1 ,, $HgCl_2$ |

Im RAMAN-Spektrum der Lösung 1 war dicht neben der kräftig auftretenden $HgCl_2$-Linie eine neue schwache Linie entsprechend einer kleineren Frequenz zu beobachten. Bei Vergrösserung des relativen Verhältnisses von $KCl$ zu $HgCl_2$ wurde diese neue Linie auf Kosten der $HgCl_2$-Linie stärker. Bei Lösung 4, die einen geringen Überschuss an $KCl$ über die Formel $K_2HgCl_4$ enthielt, trat nur die neue Linie auf, ebenso bei grossem Überschuss an $KCl$ (Lösung 5). Hierdurch ist bewiesen, dass kein anderer Komplex ausser $HgCl_4''$ zum RAMAN-Spektrum beiträgt. Ein Versuch, bei dem $KCl$ durch $HCl$ ersetzt war, gab übrigens wie erwartet, ein ganz gleiches Resultat. Ähnliche

Tabelle 4.

| | Erregerlinie | RAMAN-Linie | $\Delta\nu$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_2HgCl_4$ . . | 22943 | 22678 | 265 | st. | stark |
| | 22943 | 23209 | 266 | ast. | schwach |
| | 24711 | 24443 | 268 | st. | stark |
| | 24711 | 24987 | 267 | ast. | schwach |
| $K_2HgBr_4$ . | 22943 | 22777 | 166 | st. | stark |
| | 22943 | 23112 | 169 | ast. | schwach |
| | 24711 | — | — | st.[1] | |
| | 24711 | 24875 | 164 | ast. | schwach |
| $K_2HgJ_4$ . . . | 22943 | 22817 | 126 | st. | schwach (wegen Absorption) |

[1]) Wird verdeckt durch die $Hg$-Linie 24522.

Ergebnisse lieferten auch die Versuche mit $K_2HgBr_4$ und $K_2HgJ_4$. Nach den Erfahrungen an $K_2HgCl_4$ wurde hier darauf verzichtet, die Konzentration zu variieren. Die untersuchten Lösungen enthielten 23·3 g $K_2HgBr_4$ bzw. 13·9 g $K_2HgJ_4$ in 100 g Lösung neben überschüssigem Kaliumhalogenid. Die gefundenen Linien sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Aufnahmen mit $K_2HgJ_4$ waren dadurch erschwert, dass die Lösung stark gelb gefärbt ist und bei grösseren Konzentrationen der in Frage kommende Teil des Spektrums praktisch quantitativ absorbiert wird. Mit der oben angegebenen Konzentration gelang es jedoch noch, auf der langwelligen Seite von 22943 genügend durchbelichtete Platten zu erhalten.

Der übereinstimmende Befund in allen drei Fällen ist der, dass das Raman-Spektrum des Quecksilberhalogenids sich durch die Anlagerung von zwei Halogenionen überraschend wenig ändert. Auch in dem Komplexion tritt nur eine einzige Raman-Frequenz auf, deren Schwingungszahl nur wenig kleiner ist als im entsprechenden Quecksilberhalogenid (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.

| $X$ | $HgX_2$ | $HgX_4''$ | $\frac{\nu_{HgX_4''}}{\nu_{HgX_2}}$ |
|---|---|---|---|
| $Cl$ . . . . | 320 | 266 | 0·83 |
| $Br$ . . . . | 205 | 166 | 0·81 |
| $J$ . . . . . | 153 | 126 | 0·82 |

Es bleibt zu erklären, weshalb das Raman-Spektrum des Komplexes $HgX_4''$ so ausserordentlich ähnlich dem des $HgX_2$ ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte der Komplex eine tetraedrische Struktur besitzen. Von vornherein sind vier verschiedene Fundamentalschwingungen zu erwarten, und zwar zwei optisch inaktive und zwei optisch aktive. In einigen analogen Fällen konnten tatsächlich alle vier Schwingungen beobachtet werden, z. B. bei $SO_4''$. C. Ramaswamy[1]) und Cl. Schäfer[2]) weisen darauf hin, dass von den vier beobachteten Raman-Frequenzen des $SO_4''$ ($\Delta\nu = 452$, 618, 983, 1120) die erste und dritte im Ultrarotspektrum nicht auftreten, also optisch inaktiv sind. Im Raman-Spektrum ist dagegen die dritte von be-

[1]) C. Ramaswamy, Indian J. Phys. **5**, 202. 1930. [2]) Cl. Schäfer und Matossi, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **20**, Heft 6, S. 40.

sonders hoher Intensität, während die erste die nächststärkste Intensität besitzt. Daraus folgt, dass, ähnlich wie bei den dreiatomigen Molekülen $CO_2$, $HgCl_2$, $HgBr_2$ und $HgJ_2$, auch bei den Komplexen $MX_4''$ die inaktiven Schwingungen im RAMAN-Spektrum vorherrschen. Aus dem Versuchsmaterial von HISAMITU NISI[1]), der eine Reihe von Ionen des Typus $MX_4''$ untersucht hat, ist zu erkennen, dass in allen Fällen eine Linie von besonderer Stärke ist, in manchen Fällen tritt überhaupt nur eine einzige Frequenz auf. Wir schliessen, dass die eine Frequenz, die in unserem Falle beobachtet wird, eine inaktive Frequenz ist. Aus der grossen Ähnlichkeit der Schwingungszahl mit dem entsprechenden Quecksilberhalogenid folgt weiter, dass es sich um die Frequenz handeln dürfte, bei der die Halogenatome in gleicher Phase radial gegen das Zentralatom schwingen[2]). Die geringere Frequenz gegenüber den Halogeniden erklärt sich dann, da die schwingenden Massen die gleichen sind, leicht dadurch, dass die bindenden Kräfte im Falle des Komplexes etwas kleiner sind, wie ja von vornherein zu erwarten. Auffallend ist die innerhalb der Versuchsfehler liegende Konstanz des Verhältnisses $\frac{\nu_{HgX_4''}}{\nu_{HgX_2}}$ = etwa 0·82 (vgl. Spalte 4 der Tabelle 5). Setzt man wieder die elastische Kraft proportional der Bindungsenergie, so würde zu schliessen sein, dass die $X$-Atome im Komplex mit ungefähr dem 0·66fachen der Energie im Halogenid gebunden sind.

In unserer vorigen Mitteilung hatten wir darauf hingewiesen, dass $CdCl_2$ und $CdJ_2$ in wässeriger Lösung keine Spur eines RAMAN-Effekts zeigten, obwohl selbst unter Berücksichtigung der neueren Theorie der starken Elektrolyte die Existenz von Molekülen in diesen Fällen ausser Zweifel stehen dürfte[3]). Dieser Unterschied im Verhalten gegen-

[1]) HISAMITU NISI, Japan. J. Physics 5, 119. 1930. [2]) S. BHAGAVATAM (Indian J. Phys. 5, 119. 1930) vertritt die Ansicht, dass die stärkste Frequenz bei Verbindungen vom Typus $MX_4$ einer Oszillation des Zentralatoms relativ zum Tetraeder entspreche. Da diese Schwingung optisch aktiv sein würde, müssen seine Schlüsse fehlerhaft sein. Vgl. hierzu auch CL. SCHÄFER und MATOSSI (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **20**, Heft 6, S. 40). [3]) v. STERLING und E. R. LAIRD haben kürzlich (Physic. Rev. **36**, 148. 1930) festgestellt, dass selbst in konzentrierten Lösungen von $NaNO_3$ nur die Linien des $NO_3$-Ions zu beobachten sind, „although from conductivity measurements the partial dissociation theory would have said that nearly two-thirds of the salt was nondissociated in the saturated solution", d. h. die Verfasser schliessen aus dem Nichtauftreten von Molekülinien in konzentrierten Natriumnitratlösungen auf Nichtexistenz von $NaNO_3$-Molekülen. Offensichtlich ist nach obigem Befund ein solcher Schluss keineswegs zwingend.

über $HgCl_2$ wurde in Parallele gesetzt zu dem ausgesprochenen Sprung in den Dissoziationsverhältnissen zwischen $HgCl_2$- und $Cd$-Halogeniden. Krishnamurti[1]) hat etwa gleichzeitig an einem grösseren durch Beobachtungen an festen Salzen gewonnenen Material gezeigt, dass ganz allgemein der Raman-Effekt bei ausgesprochen heteropolaren Verbindungen nicht auftritt und um so intensiver wird, je mehr die Bindung vom heteropolaren Typus abweicht. Wir haben inzwischen als Erweiterung unserer Versuche noch einige Aufnahmen von Kaliumcadmiumchlorid $KCdCl_3$ in hochkonzentrierter wässeriger Lösung (11 g $CdCl_2$, 14 g $KCl$ auf 100 g Lösung) ausgeführt. Auch in diesem Falle konnte ein Effekt nicht beobachtet werden. Ebenso wurde auch bei dem komplexen $KAgJ_2$ (Konzentration der Lösung 42·7 g $KJ$ und 14·6 g $AgJ$ in 100 g Lösung) keine Andeutung eines Effekts gefunden. Dagegen ergab eine Lösung von $CdJ_2$ bei Gegenwart von viel $KJ$ einen ausserordentlich starken Raman-Effekt. Solche Lösungen scheinen nach Bourion und Rouyer[2]) im wesentlichen $CdJ_4''$-Ionen zu enthalten. Die untersuchte Lösung enthielt 20 g $CdJ_2$ und 40 g $KJ$ auf 100 g Lösung. Die gefundenen Linien sind:

Tabelle 6.

| Erregerlinie | Raman-Linie | $\Delta\nu$ | | |
|---|---|---|---|---|
| 22943 | 22824 | 119 | st. | stark |
| 24522 | 24407 | 115 | st. | schwach |
| 24711 | 24587 | 124 | st. | sehr stark |
| 24711 | 24826 | 115 | ast. | stark |
| | Mittel: | 118 | | |

Der Effekt war in diesem Falle so stark, dass die kräftigste Linie (24587) bereits bei einer Exposition von 5 Minuten mit aller Deutlichkeit auftrat. Die ausgemessenen Aufnahmen waren $^1/_2$ bis 1 Stunde exponiert. Da in Lösungen von $CdJ_2$ eine erhebliche Selbstkomplexbildung anzunehmen ist, wurden noch einige Aufnahmen an reiner konzentrierter $CdJ_2$ gemacht und nun auch in diesen Lösungen Linien der Frequenz 118 gefunden; die Linien waren jedoch von sehr geringer Intensität und stark verwaschen. Aus der Gleichheit der Frequenz folgt, dass die in den reinen $CdJ_2$-Lösungen beobachteten Linien nicht dem Molekül $CdJ_2$, sondern komplexen Anionen zuzuschreiben sind.

[1]) Krishnamurti, Ind. J. Phys. 5, 122. 1930. [2]) Bourion und Rouyer, C. r. **176**, 1708. 1923.

### $KHg(CN)_4$, $KAg(CN)_2$, $K_3Cu(CN)_4$.

Es wurden schliesslich noch einige komplexe Cyanide untersucht in der Absicht, die Abhängigkeit der inneren Cyanfrequenz von der Bindung zu studieren. $K_2Hg(CN)_4$ wurde hergestellt durch Auflösen von $Hg(CN)_2$ und $KCN$ im berechneten Verhältnis in Wasser (Konzentration 47 g $K_2Hg(CN)_4$ in 100 g Lösung). Da eine solche Lösung zunächst ein starkes Kontinuum zeigte, wurde mit Knochenkohle behandelt und dann das Salz durch zweimaliges Umkristallisieren weiter gereinigt. $KAg(CN)_2$ wurde hergestellt durch Lösen von $AgCN$ in $KCN$-Lösung bis zur Sättigung; weitere Verarbeitung wie bei $K_2Hg(CN)_4$. Konzentration der Lösung 30 g $KAg(CN)_2$ in 100 g Lösung. Zur Herstellung einer komplexen Kaliumcuprocyanidlösung wurde $CuCN$ in überschüssigem $KCN$ gelöst, und da das Salz sich in reinem Wasser zersetzt, aus $KCN$-haltigem Wasser zweimal umkristallisiert. Die zu den Aufnahmen verwendete Lösung enthielt laut

Tabelle 7.

| | Erregerlinie | Raman-Linie | $\Delta\nu$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_2Hg(CN)_4$ . | 22943 | 20796 | 2147 | st. | stark |
| | 24522 | 22375 | 2147 | st. | schwach |
| | 24711 | 22562 | 2149 | st. | stark |
| | 27296 | 25146 | 2150 | st. | " |
| | 27361 | 25216 | 2145 | st. | " |
| | 27395 | 25248 | 2147 | st. | " |
| $KAg(CN)_2$ . . | 22943 | 20807 | 2136 | st. | stark |
| | 22943 | 22704 | 239 | st. | mässig stark |
| | 24522 | 22385 | 2137 | st. | schwach |
| | 24711 | 22574 | 2137 | st. | stark |
| | 24711 | 24949 | 238 | ast. | sehr schwach |
| | 27296 | 25155 | 2141 | st. | stark |
| | 27361 | 25220 | 2141 | st. | " |
| | 27395 | 25253 | 2142 | st. | " |
| $K_3Cu(CN)_4$ . | 22943 | 20851 | 2092 | st. | stark |
| | 22943 | 20869 | 2074 | st. | " |
| | 24711 | 22618 | 2093 | st. | " |
| | 24711 | 22635 | 2076 | st. | " |
| | 27296 | 25202 | 2094 | st. | " |
| | 27296 | 25221 | 2075 | st. | " |
| | 27361 | 25262 | 2099 | st. | " |
| | 27361 | 25281 | 2080 | st. | " |
| | 27395 | 25299 | 2096 | st. | " |
| | 27395 | 25320 | 2075 | st. | " |

Analyse 3·6 g $Cu(CN)$ und 9·6 g $KCN$ in 100 g Lösung, d. h. erheblich mehr $KCN$ als der Verbindung $K_3Cu(CN)_4$ entspricht. Nach KUNSCHERT[1]) sind in solchen Lösungen überwiegend $Cu(CN)_4$-Ionen enthalten. Die Ergebnisse der Aufnahmen zeigt Tabelle 7.

Bei allen drei komplexen Cyaniden tritt die innere Cyanschwingung kräftig auf. In der Lösung des komplexen Kupfercyanids, die erhebliche Mengen freies $KCN$ enthielt, erscheint auch die Frequenz des $CN$-Ions (2076 gegenüber dem Normalwert 2080), vielleicht ein wenig verschoben infolge der grossen Gesamtkonzentration[2]). Die Frequenz der inneren Cyanschwingung der Komplexionen zeigt recht erhebliche Unterschiede. In Tabelle 8 sind zum Vergleich die Werte von Acetonitril und Benzonitril sowie $KCN$ mit aufgeführt. Die Werte für die

Tabelle 8.

| | |
|---|---|
| $CH_3CN$. . . . | 2246 |
| $C_6H_5CN$ . . . | 2227 |
| $Hg(CN)_2$ . . . | 2195 |
| $K_2Hg(CN)_4$ . | 2150 |
| $KAg(CN)_2$ . . | 2139 |
| $K_3Cu(CN)_4$ . | 2095 |
| $KCN$ . . . . . | 2082 |

beiden Nitrile sind einer Arbeit von DADIEU und KOHLRAUSCH[3]) entnommen, der Wert für $KCN$ entstammt eigenen Aufnahmen und ist praktisch identisch mit Ergebnissen anderer Autoren. Von den Komplexsalzen ist $KAg(CN)_2$ bereits von PETRIKALN und HOCHBERG[4]) und N. N. PAL und P. N. SENGUPTA[5]) untersucht. Die genannten Autoren haben die in Tabelle 7 aufgeführte Frequenz von $\Delta\nu = 239$ nicht gefunden, vermutlich infolge des schwer ganz zu beseitigenden Kontinuums. Dagegen geben PAL und SENGUPTA eine Frequenz von 855 an (entsprechend in $KCN$ eine solche von 835), von der wir auf unseren Platten keine Andeutung finden. Für die innere Cyanfrequenz geben PETRIKALN und HOCHBERG $\Delta\nu = 2124$, PAL und SENGUPTA 2109. Unser Wert von 2139 liegt ein wenig höher als der von PETRIKALN und HOCHBERG, der Unterschied gegen PAL und SENGUPTA liegt erheblich über der Grenze der normalen Versuchsfehler.

---

[1]) Z. anorg. Ch. **41**, 359. 1904. [2]) GERLACH, Ann. Physik (5) **5**, 196. 1930. [3]) DADIEU und KOHLRAUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1657. 1930. [4]) PETRIKALN und HOCHBERG, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 440. 1930. [5]) N. N. PAL und P. N. SENGUPTA, Indian J. Phys. **5**, 29. 1930.

Schon Dadieu und Kohlrausch machten darauf aufmerksam, dass die Frequenz der Cyanschwingung von der Bindungsart abhängt, im Cyanion ist sie um 164 Einheiten geringer als im Acetonitril. Das Quecksilbercyanid steht, worauf Woodward[1]) hingewiesen hat, den organischen Nitrilen nahe. In den drei untersuchten komplexen Cyaniden nähert sich die Frequenz in der Reihenfolge *Hg*, *Ag*, *Cu* dem Wert des Cyanions, woraus zu folgern ist, dass die Bindung in der angegebenen Reihenfolge mehr und mehr dem heteropolaren Typus zustrebt.

Beim komplexen Quecksilbercyanid und Kupfercyanid wurde keine Andeutung einer Raman-Frequenz gefunden, die der Schwingung der $CN$-Gruppen gegen das Zentralatom entspricht. Von dieser Schwingung rührt vermutlich die Frequenz 239 her, die bei $KAg(CN)_2$ beobachtet wurde.

Eigenartig erscheint das Fehlen einer äusseren Raman-Frequenz im $K_2Hg(CN)_4$, während das $Hg(CN)_2$ und die komplexen und die einfachen Halogenide des zweiwertigen Quecksilbers gut beobachtbare Molekülfrequenzen zeigen. Die Silberverbindungen verhalten sich umgekehrt, $KAgJ_2$ zeigt keinen Effekt, auch $AgCl$ (im festen Zustand) zeigt nach Krishnamurti[2]) kein Raman-Spektrum, während das komplexe Kaliumsilbercyanid eine deutliche Molekülfrequenz ergab.

---

[1]) Woodward, loc. cit. [2]) Krishnamurti, loc. cit.

Hannover, Institut für physikalische Chemie.
Dezember 1930.

# Über den Einfluss fremder Gase bei Gaszerfallsreaktionen.

Von

**N. Nagasako.**

(Eingegangen am 13. 12. 30.)

Die Theorie der monomolekularen Reaktionen wird ausgedehnt auf den Fall der Anwesenheit von Fremdgasen. Die Prüfung erfolgt an neuen und älteren Daten über den thermischen Zerfall von Stickoxydul und Methyläther.

Die Theorie der monomolekularen Reaktionen reiner Gase geht aus von der Tatsache, dass im quasistationären Zustand die Zahl der sekundlich durch Zusammenstösse aktivierten Moleküle $Ac^2$ ebenso gross ist, wie die Summe der spontan zerfallenden aktiven Moleküle $\frac{c'}{\tau}$ und der durch Zusammenstösse desaktivierten Moleküle $Dcc'$. Daher gilt:

$$Ac^2 = \frac{c'}{\tau} + Dcc'^{1)}.$$

Wenn aber fremde Gase dem zerfallenden Gas beigemischt sind, so müssen auch Aktivierungs- und Desaktivierungsstösse der Fremdmolekeln berücksichtigt werden. Also:

$$Ac^2 + A_1 c_1 c + \cdots + A_n c_n c = \frac{c'}{\tau} + Dcc' + D_1 c_1 c' + \cdots D_n c_n c',$$

wobei die Indices $1, \ldots n$ sich auf die verschiedenen Fremdgase beziehen.

Die monomolekulare Konstante, definiert durch $-\frac{dc}{dt} = Kc$ ergibt sich zu:

$$K_{(c, c_1, \cdots, c_n)} = \frac{1}{c} \cdot \frac{c'}{\tau} = \frac{Ac + A_1 c_1 + \cdots + A_n c_n}{1 + \tau Dc + \tau D_1 c_1 + \ldots + \tau D_n c_n}.$$

Im Hochdruckgebiet, in welchem man die sekundliche Zersetzungszahl der aktiven Moleküle relativ zur Aktivierungs- und Desaktivierungszahl vernachlässigen kann, stellt sich eine thermische Energieverteilung ein, die unabhängig von der Anwesenheit von Fremdgasen ist. Es muss also sowohl die Beziehung

$$Ac^2 = Dc \cdot c'$$

[1]) Stern und Volmer, Physikal. Z. **20**, 187. 1919. Volmer und Kummerow, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930.

gelten, wie

$$Ac^2 + A_1 c_1 c + \cdots + A_n c_n c = Dcc' + D_1 c_1 c' + \cdots + D_n c_n c'$$

und ferner

$$\frac{A}{D} = \frac{A_1}{D_1} = \ldots = \frac{A_n}{D_n}.$$

Daraus erhält man die folgende einfache Beziehung:

$$K_{(c, c_1, \cdots, c_n)} = \frac{A(c + \varkappa_1 c_1 + \cdots + \varkappa_n c_n)}{1 + \tau D(c + \varkappa_1 c_1 + \cdots + \varkappa_n c_n)} = K_{(c + \varkappa_1 c_1 + \cdots + \varkappa_n c_n)},$$

worin

$$\varkappa_1 = \frac{A_1}{A} = \frac{D_1}{D}; \quad \varkappa_n = \frac{A_n}{A} = \frac{D_n}{D}$$

bezeichnen[1]).

Die monomolekulare Reaktionskonstante bei der Anwesenheit fremder Gase ist also ebenso gross, wie die monomolekulare Konstante bei der Konzentration des zerfallenden Gases $c + {}_1 c_1 \varkappa + \cdots + \varkappa_n c_n$ ohne Mischung der fremden Gase.

Von VOLMER und seinen Mitarbeitern KUMMEROW[2]), NAGASAKO[3]) und FROEHLICH[4]) wurde der Zerfall von reinem $N_2O$ und der Einfluss von Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Kohlendioxyd und Helium über den Ablauf dieser Reaktion des Stickoxyduls untersucht. Diese Gase beschleunigen mehr oder minder die Reaktionsgeschwindigkeit. Die monomolekulare Konstante bei dem Zerfall des reinen Stickoxyduls lässt sich befriedigend durch die folgende Formel wiedergeben:

$$\frac{1}{K} = 10{\cdot}5 + \frac{3{\cdot}55 \cdot 10^3}{p_{N_2O}},$$

worin $p_{N_2O}$ der auf 18° C reduzierte Druck von $N_2O$ in Millimeter $Hg$ ist. Nach der Formel (II) kann man die monomolekulare Konstante bei Mischung der fremden Gase folgendermassen berechnen:

für Sauerstoff $$\frac{1}{K} = 10{\cdot}5 + \frac{3{\cdot}55 \cdot 10^3}{0{\cdot}21\, p_{O_2} + p_{N_2O}} \quad (\varkappa_{O_2} = 0{\cdot}21);$$

für Stickstoff $$\frac{1}{K} = 10{\cdot}5 + \frac{3{\cdot}55 \cdot 10^3}{0{\cdot}26\, p_{N_2} + p_{N_2O}} \quad (\varkappa_{N_2} = 0{\cdot}26);$$

[1]) Das dürfte nur in dem Falle nicht zutreffen, wenn das Fremdgas wirklich katalytisch wirksam ist, d. h. wenn die Fremdmolekel beim Stoss eine Art Zwischenverbindung eingeht, über die die Reaktion durch Herabsetzen der Aktivierungswärme erleichtert wird.

[2]) VOLMER und KUMMEROW, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930.

[3]) N. NAGASAKO und VOLMER, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 414. 1930.

[4]) Die benutzten Messergebnisse mit Heliumzusatz sind der noch im Gang befindlichen Arbeit des Herrn FROEHLICH, die auf den Einfluss weiterer Gase ausgedehnt wird, im voraus entnommen.

für Luft

$$\frac{1}{K} = 10{\cdot}5 + \frac{3{\cdot}55 \cdot 10^3}{0{\cdot}25\, p_{N_2} + p_{N_2O}} \qquad \left(\varkappa_L = \frac{4\varkappa_{N_2} + \varkappa_{O_2}}{5} = 0{\cdot}25\right);$$

für Kohlendioxyd

$$\frac{1}{K} = 10{\cdot}5 + \frac{3{\cdot}55 \cdot 10^3}{1{\cdot}2\, p_{CO_2} + p_{N_2O}} \qquad (\varkappa_{CO_2} = 1{\cdot}2);$$

und für Helium

$$\frac{1}{K} = 10{\cdot}5 + \frac{3{\cdot}55 \cdot 10^3}{p_{He} + p_{N_2O}} \qquad (\varkappa_{He} = 1{\cdot}0),$$

worin $p_{N_2}$ usw. die auf 18° C reduzierten Drucke der fremden Gase in Millimeter *Hg* bezeichnen. Die theoretisch berechneten Werte für die monomolekulare Konstante (Zeit in Minute) sind in den letzten Spalten der folgenden Tabellen mit aufgeführt.

Tabelle 1. Sauerstoff. $\varkappa_{O_2} = 0{\cdot}21$.

| $p_{N_2O}$ | $p_{O_2}$ | $0{\cdot}21 \cdot p_{O_2} + p_{N_2O}$ | $K$ beob. | $K$ ber. |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 336 | 81 | 0·018 | 0·018 |
| 25 | 332 | 95 | 0·020 | 0·021 |
| 40 | 330 | 113 | 0·023 | 0·023 |

Tabelle 2. Stickstoff. $\varkappa_{N_2} = 0{\cdot}026$.

| $p_{N_2O}$ | $p_{N_2}$ | $0{\cdot}26 \cdot p_{N_2} + p_{N_2O}$ | $K$ beob. | $K$ ber. |
|---|---|---|---|---|
| 25 | 320 | 108 | 0·021 | 0·023 |
| 25 | 200 | 72 | 0·018 | 0·017 |
| 25 | 100 | 51 | 0·015 | 0·013 |
| 50 | 120 | 80 | 0·017 | 0·018 |

Tabelle 3. Luft. $\varkappa_L = 0{\cdot}025$.

| $p_{N_2O}$ | $p_L$ | $0{\cdot}25 \cdot p_L + p_{N_2O}$ | $K$ beob. | $K$ ber. |
|---|---|---|---|---|
| 14 | 129 | 46 | 0·011 | 0·011 |
| 100 | 220 | 155 | 0·029 | 0·030 |

Tabelle 4. Kohlendioxyd. $\varkappa_{CO_2} = 1{\cdot}2$.

| $p_{N_2O}$ | $p_{CO_2}$ | $1{\cdot}2 \cdot p_{CO_2} + p_{N_2O}$ | $K$ beob. | $K$ ber. |
|---|---|---|---|---|
| 12 | 238 | 297 | 0·044 | 0·044 |
| 25 | 225 | 295 | 0·042 | 0·044 |
| 51 | 200 | 291 | 0·036 | 0·044 |
| 100 | 100 | 220 | 0·039 | 0·038 |

Tabelle 5. Helium. $\varkappa_{He} = 1{\cdot}0$.
Mischungsverhältnis $1 N_2O : 4 He$.

| $p_{N_2O}$ | Totaldruck | $K$ beob. | $K$ ber. |
|---|---|---|---|
| 58·6 | 293 | 0·044 | 0·044 |
| 28·5 | 142 | 0·026 | 0·028 |
| 26·7 | 134 | 0·029 | 0·027 |
| 15·1 | 76 | 0·018 | 0·018 |
| 11·9 | 60 | 0·018 | 0·016 |
| 6·1 | 31 | 0·006 | 0·008 |
| 5·7 | 28 | 0·008 | 0·007 |
| 5·0 | 26 | 0·007 | 0·007 |

Tabelle 6. Mischungsverhältnis $1 N_2O : 0{\cdot}74\, He$.

| $p_{N_2O}$ | Totaldruck | $K$ beob. | $K$ ber. |
|---|---|---|---|
| 114·7 | 200 | 0·034 | 0·035 |
| 51·5 | 90 | 0·019 | 0·020 |
| 23·8 | 41 | 0·013 | 0·010 |
| 4·3 | 7·5 | 0·002 | 0·002 |

Ein weiteres Beispiel zur Prüfung der Theorie bietet der von Hinshelwood untersuchte Zerfall von Methyläther bei 504° C[1]). Die monomolekulare Konstante dieser Reaktion im Druckgebiet 60 bis 900 mm *Hg* lässt sich durch die folgende Formel gut wiedergeben:

$$\frac{1}{K} = 24{\cdot}0 + \frac{3{\cdot}75 \cdot 10^3}{p_{(CH_3)_2O}},$$

wobei $p_{(CH_3)_2O}$ der Druck des Methyläthers in Millimeter *Hg* bei 504° C bezeichnet. Bei dieser Reaktion wurde auch der Einfluss des Wasserstoffs beobachtet. Die monomolekulare Konstante bei der Mischung des Wasserstoffs wurde mittels der folgenden Formel berechnet:

$$\frac{1}{K} = 24{\cdot}0 + \frac{3{\cdot}75 \cdot 10^3}{p_{H_2} + p_{(CH_3)_2O}} \quad (\varkappa_{H_2} = 1{\cdot}0).$$

Tabelle 7. Wasserstoff. $\varkappa_{H_2} = 1{\cdot}0$.

| $p_{(CH_3)_2O}$ | $p_{H_2}$ | Totaldruck | $K$ beob. Zeit in Min. | $K$ ber. Zeit in Min. |
|---|---|---|---|---|
| 50 | 403 | 453 | 0·033 | 0·031 |
| 154 | 200 | 354 | 0·026 | 0·029 |
| 154 | 300 | 454 | 0·033 | 0·031 |
| 150 | 401 | 551 | 0·035 | 0·032 |
| 154 | 400 | 554 | 0·037 | 0·032 |
| 150 | 605 | 755 | 0·036 | 0·035 |

[1]) Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **114**, 84. 1927. Vgl. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, S. 203 und 204. Oxford 1926.

Die Beispiele reichen hin, um die Brauchbarkeit der eingangs entwickelten Theorie zu erweisen. In den dem Experiment entnommenen Grössen $\varkappa_1, \ldots \varkappa_n$ liegen nach Berücksichtigung der Relativgeschwindigkeiten elementare Daten für die Energieübertragung beim Molekülstoss vor. Ihre rein theoretische Berechnung dürfte eine wichtige Aufgabe der Molekularphysik bilden.

## Zusammenfassung.

Die theoretische Behandlung monomolekularer Gasreaktionen in Gegenwart von Fremdgasen gelingt unter Benutzung einer empirischen Konstante $\varkappa$ für jedes Gas, deren Bedeutung die relative Aktivierungsstosswahrscheinlichkeit für gleichen Druck und gleiche Temperatur darstellt. Beim monomolekularen $N_2O$-Zerfall ergab sich

$$\varkappa_{O_2} = 0{\cdot}21, \quad \varkappa_{N_2} = 0{\cdot}26, \quad \varkappa_{CO_2} = 1{\cdot}2, \quad \varkappa_{He} = 1{\cdot}0$$

bezogen auf $\varkappa_{N_2O} = 1$. Bei der Zersetzung von Methyläther ist $\varkappa_{H_2} = 1{\cdot}0$.

---

Ich möchte Herrn M. Volmer für die Anregung zu der Arbeit und seinen freundlichen Rat und Herrn H. Froehlich für die liebenswürdige Überlassung seiner Versuchsdaten meinen besten Dank aussprechen.

Berlin, Institut f. physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.

# Zu den Bildungswärmen der gasförmigen Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide.

Von

**H. Sponer.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 30.)

Es wird vermutet, dass von WIELAND im Entladungsrohr gefundene und analysierte Banden der zweiatomigen *Hg*-, *Cd*- und *Zn*-Halogenide Systeme zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand darstellen. Unter dieser Voraussetzung werden die Dissoziationsarbeiten der betreffenden Moleküle durch Extrapolation der Schwingungsquanten abgeschätzt. Mit Hilfe dieser Werte, thermochemischer Gleichungen und den Verdampfungswärmen der dreiatomigen Salze werden die Wärmetönungen für die Anlagerung des zweiten Halogens an die betreffenden Metallatome berechnet. Es ergeben sich grössere Energiebeträge, als bei der Anlagerung des ersten Halogens. Dieses Resultat wird besprochen. Die Bindungsverhältnisse in den zwei- und dreiatomigen Halogeniden werden diskutiert.

Vor kurzem wurde von K. WIELAND[1]) eine Arbeit über die Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide veröffentlicht. Er regte die Dämpfe von $HgCl_2$, $HgBr_2$, $HgJ_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, $CdJ_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ und $ZnJ_2$ im GEISSLER-Rohr bei hohen Temperaturen an und photographierte die zwischen 7000 bis 2200 Å auftretenden Spektren. Diese teilt er in drei Klassen ein. Spektren der Klasse I sind im Ultraviolett gelegene, nach kurzen Wellenlängen abschattierte Bandensysteme mit ausgeprägten Bandenkanten, sie werden zweiatomigen Molekülen zugeschrieben (*HgCl* usw.) und es werden Formeln dafür angegeben. Spektren der Klasse II sind ziemlich komplizierte, nach Violett abschattierte, ebenfalls im Ultraviolett gelegene Bandensysteme, die wahrscheinlich den dreiatomigen Molekülen ($HgCl_2$ usw.) zuzuordnen sind. Formeln können dafür nicht aufgestellt werden. Spektren der Klasse III sind scheinbar diffuse, im Sichtbaren gelegene Banden, über deren Entstehung noch nichts ausgesagt werden kann. Im folgenden wollen wir die Spektren der Klasse I näher betrachten.

Es fällt bei ihnen auf, dass im unteren und oberen Zustand wenig voneinander verschiedene Schwingungsquanten vorhanden sind. Auch die Abnahme der Schwingungsquanten mit wachsender Schwingungs-

[1]) K. WIELAND, Helv. phys. Acta 11, 46, 77. 1929.

quantenzahl $n$ ist ähnlich, bei einigen Molekülen laufen die Kurven der Schwingungsquanten in Abhängigkeit von $n$ für beide Zustände fast parallel. Das bedeutet, dass die Dissoziationsarbeit, die man durch Extrapolation der Schwingungsquanten bis zum Quantum $O$ als Summe aller Schwingungsquanten erhält, in beiden Zuständen nicht sehr verschieden ist. Nehmen wir einmal an, dass der untere Zustand der Normalzustand des Moleküls ist (wir kommen gleich noch darauf zurück) und nehmen wir weiter an, dass vom oberen Zustand aus eine Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom stattfindet. Rechnen wir jetzt die Energie der beiden Konvergenzgrenzen vom Normalzustand aus, so ist ihre Differenz gleich der Anregung $E_a$ des einen Dissoziationsprodukts. Diese Energiedifferenz muss aber wegen der ungefähren Gleichheit der Dissoziationsarbeit im Anfangs- und Endzustand ($D_a \simeq D_n$) ungefähr der Elektronenanregung $E_m$ des Moleküls entsprechen, d. h. etwa gleich der $O-O$-Bande sein. Die Fig. 1 erläutert diese Verhältnisse.

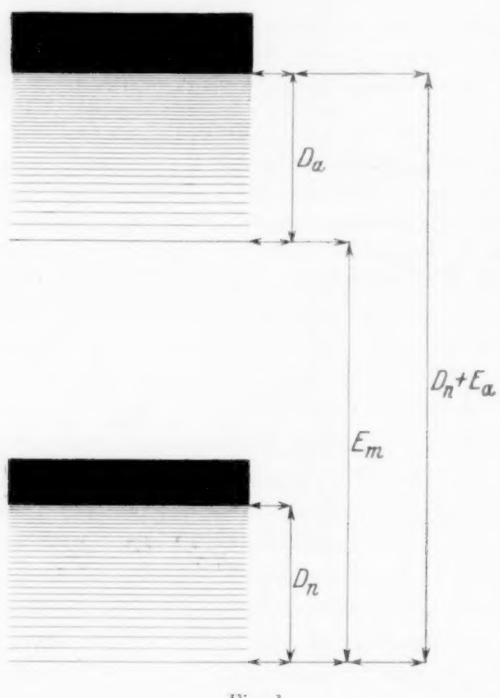


Fig. 1.

In der Tat sind die Wellenlängen der beobachteten $O-O$-Banden der Halogenidspektren etwa gleich denjenigen der Resonanzlinien $1\,^1S-2\,^3P_1$ von $Hg$, $Cd$ und $Zn$. Die Dissoziationsprodukte im oberen Zustand sind danach ein Halogenatom im Grundzustand $2\,^2P$ und ein $Hg$- ($Cd$-, $Zn$-) Atom im angeregten $2\,^3P_1$-Zustand, im Grundzustand entsprechend ein Halogenatom im Grundzustand $2\,^2P$ und ein $Hg$- ($Cd$-, $Zn$-) Atom im Grundzustand $1\,^1S$. Das könnte einem Bandentypus $^2\Sigma-{}^2\Pi$ oder $^2\Sigma-{}^2\Sigma$ entsprechen. Leider ist die Feinstruktur der Banden nicht untersucht worden, so dass man darüber

nichts aussagen kann. Doch sind z. B. in *CaF* und *SrF*, bei denen analoge Verhältnisse herrschen müssen, Absorptionssysteme vom Typus $^2\Sigma-{}^2\Pi$ und $^2\Sigma-{}^2\Sigma$ bekannt[1]). Auch hier sind die Schwingungsquanten in den beiden Elektronen-Zuständen nahezu gleich und die $0-0$-Banden sind fast gleich den Resonanzlinien $1\,{}^1S-2\,{}^3P$ im *Ca*- und *Sr*-Atom. Diese Überlegungen stützen die obige Annahme, dass es sich bei den beobachteten Spektren der *Hg*-, *Cd*- und *Zn*-Halogenide um Kombinationen mit dem Grundzustand handelt. Es ist auch als durchaus wahrscheinlich anzusehen, dass im Entladungsrohr in dem beobachteten Spektralbereich solche Kombinationen auftreten müssen.

Nachdem es als ziemlich wahrscheinlich angesehen werden kann, dass die von WIELAND beobachteten Spektren der Klasse I als Kombinationen zwischen dem Grund- und einem angeregten Zustand der Moleküle *HgCl* usw. aufzufassen sind, können die Dissoziationsarbeiten durch Extrapolation der Schwingungsquanten in üblicher Weise abgeschätzt werden. Es handelt sich nur um ziemlich grobe Schätzungen, da die Extrapolation sehr gross ist. Hier muss erwähnt werden, dass WIELAND dem oberen Zustand das grössere Schwingungsquantum zuordnet. Diese Zuordnung ist nicht eindeutig, man könnte sie ebensogut umdrehen. Da sich aus den Absorptionsspektren des Typus $^2\Sigma-{}^2\Pi$ von *CaF* und *SrF* dieselbe Anordnung der Schwingungsquanten ergeben hat ($^2\Sigma-{}^2\Sigma$ hat die umgekehrte), ist mit dieser vorläufig auch für *HgCl* usw. gerechnet worden. Da ausserdem die Werte für die Dissoziationsarbeiten jedesmal aus dem oberen und unteren Zustand gewonnen wurden, würde eine Vertauschung der Schwingungsquantenfolgen der beiden Zustände keine wesentliche Änderung der Resultate ergeben. Die Tabelle 1 enthält die gefundenen Werte.

Tabelle 1.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *HgCl* | 1·4 Volt | = | 32 kcal | |
| *HgBr* | ~ 1·1 „ | = | 25 „ | |
| *CdBr* | ~ 2·6 „ | = | 60 „ | (sehr grobe Schätzung) |
| *CdJ* | ~ 1·4 „ | = | 32 „ | |
| *ZnJ* | ~ 2·0 „ | = | 46 „ | |

Aus den bisherigen Betrachtungen kann man folgern, dass sich die besprochenen zweiatomigen Halogenide wie Atommoleküle verhalten. Die Steigerung der Schwingungsquanten im Grundzustand

[1]) R. C. JOHNSON, Pr. Roy. Soc. **122**, 161. 1929. A. HARVEY und F. A. JENKINS, Physic. Rev. **36**, 1413. 1930.

führt zu einem Metallatom im $^1S$-Zustand und einem Halogen im $^2P$-Zustand, im angeregten Zustand zu einem Metallatom im $^3P$-Zustand und einem offenbar unveränderten Halogen. Nach HEITLER und LONDON[1]) ist aber der $^1S$-Zustand valenzlos, d. h. er ist nicht imstande, sich an einer echten homöopolaren Bindung zu beteiligen. Für ihn kommt nur eine Bindung durch elektrostatische Kräfte, die durch die gegenseitige Überschneidung der Elektronenwolken der beiden Atome entstehen und durch Polarisationskräfte (VAN DER WAALSsche Kräfte), in Frage. Diese Kräfte sind in der Regel als schwach angenommen worden (Bindungsenergien bis zu einigen Zehntel Volt). Die in Tabelle 1 angegebenen Bindungsarbeiten haben aber weit höhere Werte. Entweder ist also die mitgeteilte Deutung der WIELANDschen Spektren falsch oder diese unechten Bindungen (ohne Betätigung der Valenz) können grösser sein als bisher angenommen wurde.

Dass die Deutung der von WIELAND analysierten Bandensysteme falsch ist, scheint mir aus den schon erwähnten Gründen nicht wahrscheinlich. Auch die Analogie zu den Spektren von $CaF$ und $SrF$ müsste sonst Zufall sein. Hier hat JOHNSON (loc. cit.) in Analogie zu Vermutungen von MULLIKEN[2]) über den Grundzustand $^2\Sigma$ des $CaF$ die Möglichkeit erwähnt, dass z. B. der Grundzustand des $CaF$ in der Grenze ein $Ca$-Atom im $^3P$- statt im $^1S$-Zustand ergeben könne. Bei der geringen Anregung dieses Zustands, nämlich 1·9 Volt, ist diese Annahme nicht unplausibel. Sie wird aber unwahrscheinlich, sobald es sich um die Anregung des $Cd$ oder $Hg$ (3·8 und 4·9 Volt) handelt, was man in Analogie zu $CaF$ für die betrachteten Halogenide annehmen müsste.

Übrigens bestehen dieselben Schwierigkeiten, wie sie hier erwähnt sind, für die Hydridspektren derselben Kolonne des periodischen Systems. Auch hier bildet sich der Grundzustand des Moleküls aus einem Metallatom im $^1S$-Zustand. Allgemein ist die Bindung dieser Hydridmoleküle als Polarisationsbindung angesehen worden, was schon dadurch nahegelegt wird, dass die Hydride in den Nachbarreihen in der Regel fester gebunden sind, z. B. $CuH$ etwa mit 3 Volt im Vergleich zu $ZnH$ mit 0·9 Volt, $AuH$ 3 Volt und $HgH$ 0·4 Volt. Es ist aber nicht zu vergessen, dass die Bindungsarbeiten auch hier immerhin ganz stattliche Werte annehmen können:

[1]) W. HEITLER und F. LONDON, Z. Physik **44**, 455. 1927. [2]) R. MULLIKEN, Physic. Rev. **30**, 138. 1927.

*BeH* > 1·0 Volt [WATSON[1]) schätzt etwa 3 Volt],
*MgH* ~ 0·7 „ [2]) [MULLIKEN schätzt etwa 2 Volt[3])],
*CaH* ~ 0·6 „ [2]),
*ZnH* ~ 0·9 Volt[4]),
*CdH* 0·67 „ [5]),
*HgH* 0·37 „ [6]).

Es scheint daher, dass man bei der unechten Bindung mit der Möglichkeit grösserer Bindungsfestigkeit rechnen muss als bisher getan wurde. In Analogie zu den genannten Hydriden scheint dann auch für die Halogenide der gleichen Spalte des periodischen Systems für den Grundzustand die Annahme einer unechten Bindung plausibel.

Da man die Bildungswärmen der dreiatomigen Halogenide ($HgCl_2$ usw.) aus den freien Atomen bestimmen kann, so kann man weiter durch Kombination dieser mit den Dissoziationsarbeiten der Tabelle 1 die Energien für die Anlagerung des zweiten Halogenatoms berechnen, z. B. $HgCl_2 = HgCl + Cl$. In welcher Weise die atomaren Bildungswärmen bestimmt wurden, sei am Beispiel des $HgBr_2$ erläutert:

$$\begin{aligned}
Hg_{fl} + Br_{2fl} &= [HgBr_2] + 40{\cdot}5\,^{7)}\\
Hg_g &= Hg_{fl} + 14{\cdot}5\,^{7)}\\
Br_{2g} &= Br_{2fl} + 7{\cdot}7\,^{7)}\\
Br_g + Br_g &= Br_{2g} + 45{\cdot}2\,^{8)}\\
[HgBr_2] &= HgBr_2 - 21{\cdot}0\,^{9)}\\
\hline
Hg_g + 2\,Br_g &= HgBr_2 + 86{\cdot}9
\end{aligned}$$

In entsprechender Weise ergeben sich für die übrigen Halogenide:

$$\begin{aligned}
Hg_g + 2\,Cl &= HgCl_2 + 104{\cdot}5\\
Cd_g + 2\,J_g &= CdJ_2 + 80{\cdot}0
\end{aligned}$$

Dabei wurde der Wert für die Verdampfungswärme des $[CdJ_2]$ aus den Tables[10]) entnommen. Der Wert für $[HgCl_2]$ stammt aus der gleichen Quellenangabe wie der für $[HgBr_2]$. Für $[CdBr_2]$ und $[ZnJ_2]$

[1]) W. W. WATSON, Physic. Rev. **34**, 372. 1929. [2]) E. HULTHÉN, Ark. Mat. Astr. Fys. (B) **21**, Nr. 5. 1929. [3]) R. S. MULLIKEN, Physic. Rev. **33**, 730. 1929. [4]) E. BENGTSSON und E. HULTHÉN, Trans. Farad. Soc. **25**, Teil 12. 1929. [5]) E. SVENSSON, Z. Physik **59**, 333. 1930. [6]) E. HULTHÉN, Z. Physik **32**, 32. 1925. [7]) Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. [8]) H. KUHN, Z. Physik **39**, 77. 1927. [9]) Aus Messungen von STELZNER und NIEDERSCHULTE, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **7**, 159. 1905, G. JUNG und W. ZIEGLER, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 139. 1930. [10]) Tables Anuelles Internationales de Constantes, Bd. VI, S. 153. 1923—1924.

konnten keine Daten für die Verdampfungswärmen gefunden werden. Für die Anlagerung des zweiten Halogenatoms ergeben sich jetzt folgende Energien:

Tabelle 2.

$$HgCl + Cl = HgCl_2 + 72$$
$$HgBr + Br = HgBr_2 + 62$$
$$CdJ + J = CdJ_2 + 48$$

Es zeigt sich also, dass die Anlagerung des zweiten Halogens an ein $Hg$ ($Cd$, $Zn$) viel mehr Energie liefert als die des ersten. Dass dies der Fall ist, wird ausser durch die in dieser Arbeit zitierten Ergebnisse noch durch den chemischen Befund nahegelegt, dass Mercurochlorid, das in der Form $Hg_2Cl_2$ vorkommt, im Dampfzustand leicht in $Hg$ und $HgCl_2$ zerfällt, entsprechend

$$2\,HgCl = Hg_2Cl_2$$
$$Hg_2Cl_2 = Hg + HgCl_2.$$

Das Gleiche gilt für $Hg_2Br_2$[1]. Nach den hier gefundenen Zahlen ist die Wärmetönung für diesen Prozess

$$HgCl_2 + Hg = 2\,HgCl - 40 \text{ kcal},$$

während sich für den festen Zustand aus bekannten Wärmetönungen ergibt:

$$[HgCl_2] + Hg_{fl} = 2[HgCl] + 11 \text{ kcal}.$$

Es ist danach verständlich, dass beim Verdampfen $Hg + HgCl_2$ entsteht, während sich beim Erkalten Kalomel zurückbildet. Die beiden Gleichungen erläutern also das unterschiedliche Verhalten des Kalomels im festen und gasförmigen Zustand. Aus ihnen kann weiter mit Hilfe der bekannten Verdampfungswärmen von $Hg$ (14·5 kcal) und von $[HgCl_2]$ (20 kcal) diejenige von $[HgCl]$ ausgerechnet werden. Es ergibt sich hierfür 43 kcal. In derselben Weise findet man die Verdampfungswärme von $[HgBr]$ zu 41 kcal. Die Verdampfungswärmen der einwertigen $Hg$-Verbindungen sind also etwa doppelt so gross wie die der zweiwertigen. Diesem Umstand ist es zu verdanken, dass die einwertigen Salze trotz der sehr viel geringeren Bindungsfestigkeit, verglichen mit den zweiwertigen, neben diesen vorkommen. Die hohen Verdampfungswärmen stabilisieren also gewissermassen die sonst unbeständigen Verbindungen.

Überlegt man sich, um welche Bindungsart, Atom- oder Ionenbindung, es sich bei den dreiatomigen Halogeniden handelt, so lässt

[1]) G. Jung und W. Ziegler, loc. cit. [2]) Siehe Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

sich aus dem vorliegenden Material keine eindeutige Antwort erbringen. Bei Annahme einer Atombindung könnte man sich vorstellen, dass zur Bildung des Moleküls ein Metallatom im $^3P$-Zustand verwandt wird, in dem es zwei Valenzen hat. Bei Annahme einer Ionenbindung könnte es sich um $Hg^+$ oder $Hg^{++}$ handeln. Nach beiden Bindungsarten würde man verstehen können, dass die Reaktionen wie

$$HgCl + Cl = HgCl_2$$

eine grössere Wärmetönung ergeben als

$$Hg + Cl = HgCl$$

und die entsprechenden. Die Auffassung einer Ionenbindung würde vereinbar sein mit Messungen von SCHEIBE und LEDERLE[1]) an den Absorptionsspektren der Bromide und Jodide von Quecksilber und Cadmium in nichtwässerigen Lösungen, in denen undissoziierte Moleküle vorliegen. Aus den Bindungsverhältnissen in den geschmolzenen und festen Salzen kann man für eine Entscheidung nichts gewinnen, da man nicht ohne weiteres aus dem Bindungscharakter in dem flüssigen oder festen Aggregatzustand auf denjenigen in dem Gaszustand schliessen darf. Das ist schon von FRANCK und KUHN[2]) für die Silberhalogenide und von BUTKOW[3]) für die Thallohalogenide betont worden und gilt in verstärktem Masse für dreiatomige Verbindungen.

Bisher sind aus anderen Daten nur für die Quecksilbersalze Angaben bekannt. POLANYI und SCHAY[4]) haben aus optischen Messungen von TERENIN[5]) (kontinuierliche Absorption von $HgCl_2$ und auftretende Bandenfluorescenz) mit Berücksichtigung thermochemischer Beziehungen und der Verdampfungswärme von $[HgCl_2]$ folgende Bildungswärmen berechnet:

$$HgCl_2 = HgCl + Cl - 68 \text{ kcal}^{6)}$$
$$HgCl = Hg \quad + Cl - 40 \quad ,,$$

G. JUNG und W. ZIEGLER[7]) haben aus optischen Untersuchungen (Absorptionsspektrum von $HgBr_2$) angegeben:

$$HgBr_2 = HgBr + Br - 80 \text{ kcal.}$$

1) G. SCHEIBE, Z. Elektrochem., Heft der BUNSEN-Tagung 1928. E. LEDERLE, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 121. 1930. 2) J. FRANCK und H. KUHN, Z. Physik **44**, 607. 1927. 3) K. BUTKOW, Z. Physik **58**, 232. 1929. 4) M. POLANYI und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 68. 1928. 5) A. TERENIN, Z. Physik **44**, 713. 1927. 6) Trotz dieser Übereinstimmung ist ein befriedigender Vergleich mit den TERENINschen Untersuchungen noch nicht möglich (siehe weiter unten). 7) G. JUNG und W. ZIEGLER, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 86. 1930.

Terenin[1]) gibt für die gleiche Wärmetönung aus seinen optischen Untersuchungen 55±5 kcal an.

Jung und Ziegler erhalten den Wert von 80 kcal vor allem aus einer Deutung des kontinuierlichen Absorptionsspektrums von $HgBr_2$. Sie schreiben dessen langwellige Grenze einer Dissoziation des $HgBr_2$ in ein normales $HgBr$ und ein normales $Br$ zu. Man könnte nach Franck in Analogie zu den Verhältnissen bei zweiatomigen Molekülen aus dieser Deutung schliessen, dass das $HgBr_2$-Molekül eine Ionenverbindung darstellt. Ein Beweis dafür oder für eine Atomverbindung ist, wie schon erwähnt, aus dem vorliegenden Material nicht zu erbringen. Dass Jung und Ziegler einen zu hohen Wert für die Bildungswärme des $HgBr_2$ aus seinem kontinuierlichen Spektrum bekommen, ist für beide Fälle verständlich. Da nach den Ergebnissen dieser Arbeit die Bindung beim Übergang vom $HgBr_2$ zum $HgBr$ sich wesentlich lockert, ist damit eine Kernabstandsänderung verknüpft, die bei der Dissoziation durch Lichtabsorption nicht so rasch erfolgen kann, dass es ohne Schwingungsanregung des $HgBr$ und kinetische Energie der beiden Stosspartner abgeht. Dann muss die langwellige Grenze mit Notwendigkeit aber einen zu hohen Energiebetrag liefern und ist für eine genaue Berechnung der Dissoziationsarbeit ungeeignet. (Bei einer Atomverbindung würden noch 0·4 Volt für die Anregung des $Br$-Atoms von der Energie der Grenze abzuziehen sein.) Ausserdem scheint nach neuen Untersuchungen, die für das Schumanngebiet im hiesigen Institut von Herrn Dr. Wieland in Angriff genommen sind, die Deutung von Jung und Ziegler nicht sicher zu sein. Diese Untersuchungen werden hoffentlich auch eine Klärung der Fragen bringen, die im Zusammenhang mit den Tereninschen Beobachtungen noch vorhanden sind.

---

Für anregende Diskussionen möchte ich Herrn Dr. Rabinowitsch bestens danken.

[1]) A. Terenin, Verh. Opt. Inst. Leningrad 4, 40. 1930.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.
Dezember 1930.

# Röntgenuntersuchungen über die Hydride von Titan, Zirkonium, Vanadin und Tantal.

Von

**Gunnar Hägg.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 30.)

Hydride von *Ti*, *Zr*, *V* und *Ta* wurden röntgenographisch untersucht. Von *Ti*, *Zr* und *Ta* wurden mehrere Hydridphasen gefunden, die alle einen sehr einfachen Kristallbau zeigten. Die Hydridpräparate von *V* gaben infolge von Inhomogenitäten keine verwendbaren Photogramme. Das Wasserstoffatom zeigte im Mittel einen Radiuswert von 0·46 Å.

In früheren Arbeiten[1]) wurde vom Verfasser gezeigt, dass alle untersuchten Hydride, Boride, Nitride und Carbide der Übergangsmetalle metallischen Charakter besitzen, während in keinem Falle metallische Eigenschaften bei den analogen Verbindungen von anderen Metallen sicher nachgewiesen sind. Diese Tatsache scheint mit der geringen Atomgrösse von *H*, *B*, *C* und *N* zusammenzuhängen. Es wurde auch gezeigt, dass, wenn das Verhältnis Metallatomradius zu Metalloidatomradius einen gewissen Wert überschreitet, der Kristallbau der genannten Verbindungen der Übergangsmetalle sehr einfach wird. Bei allen röntgenographisch untersuchten Boriden ist dieser Wert nicht erreicht, bei den Nitriden immer überschritten, während bei den Carbiden Radienverhältnisse auf beiden Seiten dieses kritischen Wertes vorkommen. Es wäre jetzt von Interesse die Hydride röntgenographisch zu untersuchen, die sich bezüglich der metallischen Eigenschaften an die Boride, Carbide und Nitride reihen und bei welchen der kritische Wert immer überschritten ist. Es wäre darum zu erwarten, dass auch bei den Hydriden immer sehr einfache Strukturen auftreten. Früher ist nur das System *Pd—H*, wo nur einfache Strukturen vorhanden sind, röntgenographisch untersucht worden. Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass dies auch bei den Systemen *Ti—H*, *Zr—H* und *Ta—H* der Fall ist.

### Allgemeine Herstellungs- und Untersuchungsmethode.

Die Hydride wurden durch Einwirkung von elementarem Wasserstoff auf die reinen Metalle in dem Apparat hergestellt, den A. Sieverts

[1]) Zusammenfassung in Z. physikal. Ch. (B) **6**, 221. 1930.

und seine Mitarbeiter für ihre Untersuchungen über die Aufnahme von Gasen durch Metalle benutzt haben.

Das in einem Porzellanschiffchen eingewogene Metall befand sich in einem Quarzrohr, das durch einen Schliff mit dem Apparat verbunden war. Dieser bestand aus einer in 0·1 cm³ geteilten Bürette mit Niveaurohr und Quecksilberhubgefäss. Die Bürette stand einerseits mit einem elektrolytischen Wasserstoffentwickler, andererseits mit dem Quarzrohr in Verbindung, die durch geeignete Hähne unterbrochen werden konnte. Ein weiterer Hahn erlaubte den Apparat mit einer TÖPLER-Pumpe zu verbinden. Das Quarzrohr wurde in einem elektrischen Ofen geheizt, wobei die Temperaturen mit einem Thermoelement gemessen wurden, das mit der Aussenwand des Rohres in Kontakt war. Wenn das Porzellanschiffchen mit dem Metall in das Quarzrohr eingeführt war, wurde zuerst das Leervolumen des Rohres bestimmt und danach das Metall durch Erhitzen im Vakuum bei 1100° entgast. Danach wurde bei geeigneter Temperatur Wasserstoff eingelassen und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur das absorbierte Wasserstoffvolumen gemessen. In gewissen Fällen wurde als Kontrolle die aufgenommene Gasmenge durch Abpumpen in eine hinter die Pumpe geschaltete Bürette übergeführt und gemessen. Durch Variation der Absorptionstemperatur und der eingelassenen Wasserstoffmenge konnten verschiedene Wasserstoffkonzentrationen der Hydride erzielt werden.

Bei den Röntgenuntersuchungen konnte nur die Pulvermethode verwendet werden, wobei die Photogramme in drei nach dem Fokussierungsprinzip gebauten Kameras aufgenommen wurden, die zusammen praktisch das ganze Ablenkungsgebiet deckten. Bei den Zirkon- und Tantalhydriden wurde *Fe*-*K*-Strahlung ($\lambda_{\alpha_1} = 1{\cdot}9323$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 1{\cdot}9365$ Å, $\lambda_{\beta} = 1{\cdot}7527$ Å) und bei den Titan- und Vanadinpräparaten aus später erwähnten Gründen *Cu*-*K*-Strahlung ($\lambda_{\alpha_1} = 1{\cdot}5374$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 1{\cdot}5412$ Å, $\lambda_{\beta} = 1{\cdot}3889$ Å) verwendet.

## Das System Titan—Wasserstoff.

Bei den Druckuntersuchungen dieses Systems durch KIRSCHFELD und SIEVERTS[1]) wurde gefunden, dass die Isothermen einen waagerechten Teil aufweisen, der auf ein Zweiphasengebiet deutet. Bei der 600°-Isotherme lag dieser waagerechte Teil ungefähr zwischen 44 und 55 Atomproz. Wasserstoff. Würde man nach den Isothermen urteilen,

[1]) L. KIRSCHFELD und A. SIEVERTS, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 227. 1929.

so dehnt sich das Homogenitätsgebiet der *Ti*-Phase sehr weit aus. Bei 600° kommt dann ungefähr zwischen 44 und 55 Atomproz. Wasserstoff ein Zweiphasengebiet und danach eine neue Phase mit einem gewissen Homogenitätsgebiet. Es gelang KIRSCHFELD und SIEVERTS einen Höchstgehalt an Wasserstoff von 63·7 Atomproz. zu erreichen.

Die vorliegenden Röntgenuntersuchungen deuten darauf hin, dass sich das Homogenitätsgebiet der *Ti*-Phase ($\alpha$) bis etwa 33 Atomproz. Wasserstoff ausdehnt. Zwischen 33 und 50 Atomproz. kommt ein Zweiphasengebiet. Die bei 50 Atomproz. auftretende neue Phase ($\beta$) löst Wasserstoff, und ihr Homogenitätsgebiet erstreckt sich bis zu den höchsten erreichten Wasserstoffkonzentrationen, die hier 62·4 Atomproz. entsprachen. Das Zweiphasengebiet liegt also nach den Röntgenuntersuchungen bei niedrigeren Konzentrationen. Die vorliegenden Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, dass es bei der benutzten Herstellungsmethode ganz ausgeschlossen ist Präparate zu bekommen, die im Gleichgewicht sind. Da die Röntgenergebnisse trotz der Inhomogenitäten ziemlich sicher gedeutet werden können, während die Druckmessungen dadurch weitgehend beeinflusst werden, sind die Resultate der ersteren wahrscheinlich sicherer. Bei den folgenden Hydridsystemen wird auch gezeigt, wie von Zweiphasengebieten, deren Existenz durch die Röntgenuntersuchungen bestimmt nachgewiesen ist, bei den Druckmessungen keine Andeutungen gefunden werden können.

Um bei den Pulveraufnahmen die durch die benutzte Strahlung erregte Fluorescenzstrahlung des Titans vom Film fernzuhalten, wurde zwischen Präparat und Film ein Filter eingeschaltet, das aus 0·5 mm starkem Papier bestand. Um hierdurch die Interferenzen nicht allzuviel zu schwächen, wurde die im hiesigen Institut am meisten verwendete *Cr-K*- oder *Fe-K*-Strahlung gegen die härtere *Cu-K*-Strahlung vertauscht. Gleichzeitig wurde die Expositionszeit verdoppelt. In den zwei Kameras, die den inneren und mittleren Ablenkungsgebieten entsprachen, wurden in dieser Weise ausgezeichnete Photogramme erhalten. Im äusseren Ablenkungsgebiet aber waren die Filme schwach und konnten deshalb nicht gut gemessen werden, was aber auch wegen des durch die kurze Wellenlänge verursachten Linienreichtums der inneren Gebiete für die sichere Indizierung nicht notwendig war.

Das verwendete Titan war nach der Methode von LELY und HAMBURGER[1]) durch Reduktion von Titantetrachlorid mit Natrium

[1]) LELY und HAMBURGER, Z. anorg. Ch. **89**, 209. 1914.

hergestellt. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle des bei 1100° im Vakuum entgasten Titans waren $a = 2{\cdot}953$ Å und $c = 4{\cdot}729$ Å. Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1{\cdot}601$. Der kürzeste Zentrumabstand $Ti-Ti$ wird 2·892 Å, entsprechend einem Wirkungsradius der Titanatome von 1·45 Å.

In Photogrammen eines Präparates mit 19·6 Atomproz. Wasserstoff erschienen schwache Linien einer neuen Phase ($\beta$), wo die Metallatome ein flächenzentriert kubisches Gitter bilden. Die Photogramme einiger Präparate mit höheren Wasserstoffgehalten zeigen alle auch Linien der $Ti$-Phase ($\alpha$) gleichzeitig mit Linien dieser $\beta$-Phase. Trotz der Tatsache, dass die Präparate also alle zweiphasig sind, sind die Dimensionen der Phasen in den verschiedenen Präparaten nicht konstant und in einigen Fällen kommt dieselbe Phase mit zwei verschiedenen Dimensionen vor. Dieses zeigt, dass die Phasen nicht im Gleichgewicht sind. Trotzdem kann man aus den Dimensionsänderungen der Phasen und der relativen Stärke ihrer Interferenzen ziemlich sichere Schlüsse bezüglich ihrer Homogenitätsgebiete ziehen.

Die $\alpha$-Phase breitet sich mit grösster Wahrscheinlichkeit bis zu einer Konzentration von etwa 33 Atomproz. Wasserstoff aus, d. h. die Titanphase löst Wasserstoff bis zu dieser Menge. Die grössten beobachteten Dimensionen der $\alpha$-Phase, die ungefähr dieser Zusammensetzung entsprechen, sind $a = 3{\cdot}11$ Å, $c = 5{\cdot}02$ Å $\left(\frac{c}{a} = 1{\cdot}61\right)$.

Danach kommt ein Zweiphasengebiet und bei etwa 50 Atomproz. Wasserstoff wird die $\beta$-Phase homogen. Die Kantenlänge der flächenzentriert kubischen Elementarzelle dieser Phase beträgt hier 4·397 Å.

In Tabelle 1 sind die Linien dieser Phase aus einem Photogramm eines Präparates mit 47·4 Atomproz. Wasserstoff zusammengestellt.

Die Konstanten der quadratischen Form waren für $Cu$-$K_\alpha$-Strahlung 0·03060 und für $Cu$-$K_\beta$-Strahlung 0·02495, woraus sich die genannte Kantenlänge von 4·397 Å berechnet.

Mit steigendem Wasserstoffgehalt wachsen die Dimensionen der $\beta$-Phase und im wasserstoffreichsten von den bei dieser Untersuchung erhaltenen Präparaten (62·4 Atomproz. Wasserstoff) beträgt ihre Kantenlänge 4·460 Å.

Es erhebt sich jetzt die Frage nach der Lagerung der Wasserstoffatome in den beiden Phasen $\alpha$ und $\beta$. In einer grossen Anzahl von Carbid- und Nitridsystemen gibt es Phasen, deren Metallatomgitter mit denen der $\alpha$- und $\beta$-Phasen analog sind. In diesen Phasen be-

Tabelle 1. **Pulverphotogramm der $\beta$-Phase im System $Ti$—$H$.**
$Cu$-$K$-Strahlung.

| I. beob. | Strahlung | $h\,k\,l$ | $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. | $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber. |
|---|---|---|---|---|
| st. | $\alpha$ | 1 1 1 | 0·091 | 0·0918 |
| s. | $\beta$ | 2 0 0 | 0·099 | 0·0998 |
| m. | $\alpha$ | 2 0 0 | 0·121 | 0·1224 |
| s. | $\beta$ | 2 2 0 | 0·1985 | 0·1996 |
| st. | $\alpha$ | 2 2 0 | 0·244 | 0·2448 |
| s. | $\beta$ | 3 1 1 | 0·2745 | 0·2745 |
| s. | $\beta$ | 2 2 2 | 0·298 | 0·2994 |
| st. | $\alpha$ | 3 1 1 | 0·336 | 0·3366 |
| m. | $\alpha$ | 2 2 2 | 0·367 | 0·3672 |
| s.s. | $\beta$ | 3 3 1 | 0·474 | 0·4741 |
| s.s. | $\alpha$ | 4 0 0 | 0·489 | 0·4896 |
| s.s. | $\beta$ | 4 2 0 | 0·4995 | 0·4990 |
| m. | $\alpha$ | 3 3 1 | 0·5815 | 0·5814 |
| m. | $\alpha$ | 4 2 0 | 0·613 | 0·6120 |

finden sich die Metalloidatome in den grössten Zwischenräumen der Metallatomgitter. Es zeigt sich jetzt, dass die Hydride ungewöhnlich grosse Elementardimensionen besitzen, wenn man sie mit solchen Carbiden und Nitriden analoger Struktur und Zusammensetzung vergleicht. Die $\beta$-Phase hat bei 50 Atomproz. Wasserstoff die Kubuskante 4·397 Å, während bei $TiN$ und $TiC$, wo die Metallatome dasselbe Gitter bilden, die Kubuskanten gemäss den Messungen von van Arkel und von Becker und Ebert Längen von 4·3 bis 4·4 Å besitzen. Wenn man bedenkt, dass die Atomradien von Stickstoff und Kohlenstoff viel grösser als der Wasserstoffatomradius sein müssen, scheint dieses sehr merkwürdig. Auch die Elementardimensionen der $\alpha$-Phase bei 33 Atomproz. Wasserstoff, die man mit den Dimensionen von mehreren analog gebauten Carbiden und Nitriden vergleichen kann, zeigen sich anomal gross. Wenn man annimmt, dass in den $\alpha$- und $\beta$-Phasen die Wasserstoffatome in den grössten Zwischenräumen des Metallatomgitters gelagert sind, so erhält man für 33 Atomproz. Wasserstoff bei der $\alpha$-Phase und für 50 Atomproz. Wasserstoff bei der $\beta$-Phase den gleichen Wert 0·75 Å für den Radius eines Wasserstoffatoms. Ein so grosser Wert ist undenkbar. Es liegt jetzt nahe anzunehmen, dass die Wasserstoffatome nicht in den grössten Lücken des Metallatomgitters plaziert sind. Wenn sie in den zweitgrössten Zwischenräumen der beiden Metallatomgitter untergebracht werden, werden sie erstens in sehr wahrscheinlicher Weise von den Metallatomen umgeben, und zweitens werden die entstehenden Strukturen

durch sehr wahrscheinliche Werte des Wasserstoffatomradius ausgezeichnet. Die Koordinationszahl der Metalloidatome, die, wenn die Metalloidatome in den grössten Lücken liegen, 6 ist, ist in diesem Fall 4.

Liegen die Wasserstoffatome der $\alpha$-Phase bei 33 Atomproz. Wasserstoff in den zweitgrössten Zwischenräumen, so werden sie tetraedrisch von vier Titanatomen in gleichen Abständen von 1·88 Å umgeben. Unter Voraussetzung eines Titanatomradius von 1·45 Å erhält man also einen Wasserstoffatomradius von 0·43 Å, einen sehr wahrscheinlichen Wert.

Die $\beta$-Phase bei 50 Atomproz. Wasserstoff erhält mit den Wasserstoffatomen in den zweitgrössten Lücken eine unvollständige Fluoritstruktur. Auch hier werden also die Wasserstoffatome von vier Titanatomen in gleichen Abständen tetraedrisch umgeben. Der Abstand $Ti-H$ wird 1·90 Å und der Wasserstoffatomradius entsprechend 0·45 Å.

In dieser unvollständigen Fluoritstruktur sind in jeder Elementarzelle nur vier von den acht gleichwertigen Lücken eines kubisch flächenzentrierten Metallatomgitters mit Metalloidatomen gefüllt. In der Tat entspricht wahrscheinlich die schon erwähnte Ausbreitung des Homogenitätsgebietes der $\beta$-Phase von 50 Atomproz. Wasserstoff bis zu höheren Konzentrationen gerade der Ausfüllung der vier leeren Lücken. Bei der, einer Wasserstoffkonzentration von 66·7 Atomproz. entsprechenden, Formel $TiH_2$, wären dann alle acht gleichwertigen Lücken ausgefüllt, und als Resultat wäre eine vollständige Fluoritstruktur entstanden. Es ist wohl wahrscheinlich, dass das $\beta$-Gebiet sich bis zu dieser Konzentration erstreckt.

Alles spricht dafür, dass die jetzt beschriebene Einlagerungsart der Wasserstoffatome der $\alpha$- und $\beta$-Phasen den wirklichen Verhältnissen entspricht. Wir kennen also die Art der Zwischenräume des Metallatomgitters, die von Wasserstoffatomen besetzt sind. Dagegen wissen wir nicht, welche von diesen Zwischenräumen mit Wasserstoffatomen besetzt sind, oder mit anderen Worten nicht die gegenseitige Verteilung der Wasserstoffatome. Man ist also z. B. berechtigt zu sagen, dass die $\beta$-Phase eine mehr oder wenig vollständige Fluoritstruktur besitzt, aber man darf nicht sagen, dass sie bei 50 Atomproz. Wasserstoff Zinkblendestruktur hat, obwohl die einer solchen Struktur entsprechenden Wasserstoffatomlagen wegen ihrer gleichmässigen Verteilung sehr wahrscheinlich sind.

Die Ursache, warum bei den Hydriden die Metalloidatome nicht wie z. B. bei $Cr_2N$ und $CrN$ die grössten Zwischenräume der Metall-

atomgitter einnehmen, ist offenbar die, dass dann bei dem hier herrschenden kleinen Verhältnis Metalloidatomradius : Metallatomradius kein Kontakt zwischen Metall- und Metalloidatom möglich wäre. Bekanntlich sind solche Strukturen nach den Anschauungen von V. M. Goldschmidt nicht existenzfähig. In einem folgenden Aufsatz soll diese Frage ausführlicher behandelt werden.

### Das System Zirkonium—Wasserstoff.

Messungen der Wasserstoffdrucke der Zirkoniumhydride sind von Sieverts und Roell[1]) ausgeführt worden. Die dadurch gewonnenen Isothermen zeigten keine horizontalen Teile. Die höchste erhaltene Wasserstoffkonzentration betrug 63·8 Atomproz. Sieverts und Gotta[2]), die später Dichtebestimmungen von Zirkoniumhydriden ausführten, erreichten die Zusammensetzung 65·8 Atomproz. Wasserstoff.

Als Ausgangsmaterial für die jetzt untersuchten Hydride wurde metallisches Zirkonium verwendet, das von de Boer hergestellt war. Es enthielt ausser Hafnium keine Verunreinigungen. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle waren $a = 3{\cdot}229$ Å und $c = 5{\cdot}141$ Å $\left(\frac{c}{a} = 1{\cdot}592\right)$. Der kürzeste Zentrumabstand zwischen zwei Zirkoniumatomen wird demnach 3·175 Å, was einem Wirkungsradius der Zirkoniumatome von 1·59 Å entspricht.

Die Zirkoniumhydridpräparate zeigten sich bei der röntgenographischen Untersuchung als äusserst inhomogen. Trotzdem gelang es die Lagen der Homogenitätsgebiete der intermediären Phasen mit ziemlich grosser Sicherheit festzustellen.

Die grössten beobachteten Dimensionen der Zirkoniumphase ($\alpha$) waren $a = 3{\cdot}247$ Å und $c = 5{\cdot}173$ Å $\left(\frac{c}{a} = 1{\cdot}593\right)$. Die entsprechende Zusammensetzung dürfte etwa 5 Atomproz. Wasserstoff sein. Es ist aber gar nicht unmöglich, dass die Löslichkeit noch viel grösser sein kann.

In der Nähe von 33 Atomproz. Wasserstoff existiert eine Phase ($\gamma$), in welcher die Metallatome auch ein hexagonales Gitter dichtester Kugelpackung bilden. Die Dimensionen zeigen ziemlich kleine Variationen, nämlich von $a = 3{\cdot}335$ Å, $c = 5{\cdot}453$ Å bis $a = 3{\cdot}339$ Å, $c = 5{\cdot}455$ Å. Ob ein Zusammenhang zwischen dieser $\gamma$-Phase und der $\alpha$-Phase besteht, ist schwer zu entscheiden. Die Tatsache, dass keine hexa-

[1]) A. Sieverts u. E. Roell, Z. anorg. Ch. **153**, 289. 1926. [2]) A. Sieverts und A. Gotta, Z. anorg. Ch. **187**, 155. 1930.

gonale Phase mit Dimensionen zwischen denen der oben genannten $\alpha$-Phase bei etwa 5 Atomproz. und denen der $\gamma$-Phase bei etwa 33 Atomproz. beobachtet wurde, spricht aber für ein wenigstens bei gewissen Temperaturen existierendes Zweiphasengebiet zwischen $\alpha$ und $\gamma$. Auch scheint es, als ob zwischen der $\alpha$- und $\gamma$-Phase bei hohen Temperaturen eine Phase ($\beta$) mit flächenzentriert kubischem Metallatomgitter liegt. Ein Präparat mit 9·0 Atomproz. Wasserstoff, das bei einer etwas höheren Temperatur als die anderen (1050° statt höchstens 1000° für die anderen) hergestellt war, zeigte nämlich schwache Linien, die einer solchen Struktur entsprachen. Die Dimensionen ($a = 4{\cdot}664$ Å) machten eine Wasserstoffkonzentration von etwa 20 Atomproz. und also eine Formel von ungefähr $Zr_4H$ wahrscheinlich. Es ist also nicht unmöglich, dass hier eine mit $Fe_4N$ und $Mn_4N$ analoge Phase existiert, die einen Zusammenhang zwischen $\alpha$ und $\gamma$ wenigstens bei gewissen Temperaturen unterbricht. Diese Phase, die hier mit $\beta$ bezeichnet wird, könnte dann vielleicht in Analogie mit den Verhältnissen in den Systemen $Fe-N$ und $Mn-N$ die Existenz einer flächenzentriert kubischen Hochtemperaturmodifikation von Zirkonium andeuten.

Bei ungefähr 50 Atomproz. Wasserstoff existiert eine Phase ($\delta$) mit flächenzentriert kubischem Metallatomgitter. Eine Variation in der Länge der Kubuskante von 4·765 Å bis 4·768 Å wurde beobachtet. Die $\delta$-Linien eines Präparates mit 55·6 Atomproz. Wasserstoff sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Pulverphotogramm der $\delta$-Phase im System $Zr-H$. $Fe$-$K$-Strahlung.

| I. beob. | Strahlung | $h\,k\,l$ | $\sin^2\frac{\theta}{2}$ beob. | $\sin^2\frac{\theta}{2}$ ber. |
|---|---|---|---|---|
| s. | $\beta$ | 1 1 1 | 0·101 | 0·1014 |
| st. | $\alpha$ | 1 1 1 | 0·1225 | 0·1233 |
| s. | $\beta$ | 2 0 0 | 0·135 | 0·1351 |
| m. | $\alpha$ | 2 0 0 | 0·1645 | 0·1644 |
| s. | $\beta$ | 2 2 0 | 0·269 | 0·2703 |
| st. | $\alpha$ | 2 2 0 | 0·3275 | 0·3287 |
| s.+ | $\beta$ | 3 1 1 | 0·3715 | 0·3716 |
| s. | $\beta$ | 2 2 2 | 0·405 | 0·4054 |
| st. | $\alpha$ | 3 1 1 | 0·452 | 0·4520 |
| st. | $\alpha$ | 2 2 2 | 0·493 | 0·4931 |
| s. | $\beta$ | 3 3 1 | 0·642 | 0·6419 |
| s. | $\alpha$ | 4 0 0 | 0·657 | 0·6574 |
| s. | $\beta$ | 4 2 0 | 0·676 | 0·6757 |
| st. | $\alpha_1$ | 3 3 1 | 0·780 | 0·7801 |
| st. | $\alpha_2$ | 3 3 1 | 0·783 | 0·7830 |
| st. | $\alpha$ | 4 2 0 | 0·8225 | 0·8218 |

Die Konstanten der quadratischen Form waren: für $Fe$-$K_{\alpha_1}$-Strahlung 0·041058, für $Fe$-$K_{\alpha_2}$-Strahlung 0·041211 und für $Fe$-$K_{\beta}$-Strahlung 0·033784. Die Kantenlänge wird in diesem Falle 4·768 Å.

Das wasserstoffreichste von den bei dieser Untersuchung hergestellten Präparaten mit 65·5 Atomproz. Wasserstoff ergab nur Linien einer Phase ($\varepsilon$), wo die Metallatome ein flächenzentriert tetragonales Gitter bildeten. Die Daten der Photogramme dieses Präparates sind in der Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3. **Pulverphotogramm der $\varepsilon$-Phase im System $Zr-H$.** $Fe$-$K$-Strahlung.

| I. beob. | Strahlung | $h\,k\,l$ | $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. | $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber. |
|---|---|---|---|---|
| m. | $\beta$ | 1 1 1 | 0·099 | 0·1014 |
| st. | $\alpha$ | 1 1 1 | 0·121 | 0·1233 |
| m. | $\alpha$ | 2 0 0 | 0·150 | 0·1517 |
| s. | $\alpha$ | 0 0 2 | 0·188 | 0·1897 |
| s.s. | $\beta$ | 2 2 0 | 0·2485 | 0·2498 |
| s. | $\beta$ | 2 0 2 | 0·2795 | 0·2810 |
| st. | $\alpha$ | 2 2 0 | 0·303 | 0·3034 |
| st. | $\alpha$ | 2 0 2 | 0·3405 | 0·3414 |
| s. | $\beta$ | 3 1 1 | 0·3505 | 0·3512 |
| s.s. | $\beta$ | 2 2 2 | 0·405 | 0·4059 |
| s.s. | $\beta$ | 1 1 3 | 0·4135 | 0·4137 |
| st. | $\alpha$ | 3 1 1 | 0·426 | 0·4267 |
| st. | $\alpha$ | 2 2 2 | 0·492 | 0·4931 |
| m. | $\alpha$ | 1 1 3 | 0·5025 | 0·5027 |
| s., br. | $\beta$, $\alpha$ | $\beta$ 3 3 1, $\alpha$ 4 0 0 | 0·603 | 0·6010 0·6069 |
| s.s. | $\beta$ | 4 2 0, 0 0 4 | 0·6235 | 0·6244 0·6245 |
| s. | $\beta$ | 3 1 3 | 0·6635 | 0·6635 |
| st. | $\alpha$ | 3 3 1 | 0·730 | 0·7301 |
| m. | $\alpha$ | 4 2 0, 0 0 4 | 0·758 | 0·7586 0·7587 |
| s.s. | $\beta$ | 4 2 2 | 0·7795 | 0·7805 |
| s. | $\alpha$ | 4 0 2 | 0·797 | 0·7966 |
| st. | $\alpha$ | 3 1 3 | 0·806 | 0·8061 |
| m. | $\alpha$ | 2 0 4 | 0·9105 | 0·9104 |
| st. | $\alpha$ | 4 2 2 | 0·9475 | 0·9483 |

Die Konstanten der tetragonalen quadratischen Form waren:

| Strahlung | A | B |
|---|---|---|
| $Fe-K_{\alpha}$ | 0·03793 | 0·04742 |
| $Fe-K_{\beta}$ | 0·03122 | 0·03903 |

Die Längen der flächenzentriert tetragonalen Achsen berechnen sich hieraus zu $a = 4{\cdot}964$ Å und $c = 4{\cdot}440$ Å. Das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ wird $= 0{\cdot}894$.

Was die Einlagerung der Wasserstoffatome in die Metallgitter der $\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$- und $\delta$-Phasen betrifft, so kommt man aus denselben Gründen wie bei den Titanhydriden zu dem Schluss, dass sie nicht in den grössten Zwischenräumen der Metallatomgitter liegen können. Geht man von GOLDSCHMIDTs Gedankengang aus, dass verschiedenartige Atome miteinander Kontakt haben müssen, so bekommen nämlich die Wasserstoffatome, wenn sie in den grössten Lücken liegen, auch hier Radien von mehr als 0·7 Å. In den zweitgrössten Lücken bekommt man Radienwerte von derselben plausiblen Grössenordnung wie bei den Titanhydriden. Auch bei den Zirkoniumhydriden sind also die Wasserstoffatome derart eingelagert, dass sie in der ersten Sphäre vier Metallatome koordinieren. Unter dieser Voraussetzung wird der Wasserstoffatomradius in der $\gamma$-Phase bei 33 Atomproz. gleich 0·46 Å und in der $\delta$-Phase bei 50 Atomproz. gleich 0·48 Å.

Die tetragonale $\varepsilon$-Phase entspricht wahrscheinlich der Formel $ZrH_2$; die Zusammensetzung 65·5 Atomproz. Wasserstoff, bei der nur Linien dieser Phase gefunden wurden, liegt ja sehr nahe dieser Formel. Aus den Intensitätsverhältnissen der Reflexe ist es hier wie bei den übrigen vorliegenden Hydriden nicht möglich, Schlüsse bezüglich der Lagerung der Wasserstoffatome zu ziehen. Man könnte vermuten, dass es sich hier um eine Phase handle, die der $\beta$-Phase im System $Ti-H$ bei demselben Wasserstoffgehalt analog ist, wo aber die kubische Symmetrie durch eine ziemlich geringe Deformation herabgesetzt wäre. Jedoch ist es wahrscheinlicher, dass die $\varepsilon$-Phase dem von v. STACKELBERG[1]) untersuchten Thoriumcarbid $ThC_2$ analog ist. Erstens sind die Achsenverhältnisse sehr nahe gleich. Für $ThC_2$ fand v. STACKELBERG das Achsenverhältnis 0·903, während die $\varepsilon$-Phase den Wert 0·894 zeigte. Auch die relativ kleine Volumendifferenz zwischen der $\delta$- und $\varepsilon$-Phase deutet auf eine Lagerung der Wasserstoffatome analog der wahrscheinlichsten Lagerung der Kohlenstoffatome in $ThC_2$.

Die wahrscheinlichste $ThC_2$-Struktur kann als eine tetragonal deformierte Kochsalzstruktur aufgefasst werden, wo die Metalloidatome durch $C_2$-Gruppen[2]) vertreten sind. Die Verbindungslinie zwischen den zwei $C$-Atomen einer Gruppe steht senkrecht zur $c$-Achse

[1]) M. v. STACKELBERG, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 437. 1930. [2]) v. STACKELBERG nimmt an, dass $ThC_2$ und die Carbide der Formel $MC_2$ von *La*, *Ce*, *Pr*, *Nd* in Analogie mit $CaC_2$, $SrC_2$ und $BaC_2$ aus Ionengittern aufgebaut sind. Die metallischen Eigenschaften jener Carbide machen wohl eine solche Annahme ziemlich zweifelhaft.

und bildet wahrscheinlich 45° mit den Basiskanten der flächenzentrierten Elementarzelle.

Wäre die Struktur der $\varepsilon$-Phase eine deformierte Fluoritstruktur, so würde wahrscheinlich das Elementarvolumen, wenn man von der $\delta$- zur $\varepsilon$-Phase übergeht, etwa ebenso viel wachsen wie das Elementarvolumen der $\beta$-Phase im System $Ti-H$, wenn man von 50 bis 66·7 Atomproz. Wasserstoff geht. Für diese $\beta$-Phase ist das Elementarvolumen bei 50 Atomproz. gleich etwa 85·3 $Å^3$. Das grösste beobachtete Elementarvolumen der $\beta$-Phase beträgt 88·7 $Å^3$ und wurde in dem Präparat mit 62·4 Atomproz. Wasserstoff gefunden. Die Zusammensetzung der $\beta$-Phase dürfte ein wenig höher sein, da auch einige schwache Linien von wasserstoffärmeren Phasen sichtbar waren. Der Zuwachs von 3·4 $Å^3$ ist viel grösser als die Differenz der Elementarvolumina der $\delta$- und $\varepsilon$-Phase im System $Zr-H$, wo die Zunahme im Wasserstoffgehalt mindestens ebenso gross ist. Das Elementarvolumen ist nämlich für die $\delta$-Phase gleich 108·2 $Å^3$ und für die $\varepsilon$-Phase gleich 109·4 $Å^3$, also eine Differenz von nur 1·2 $Å^3$. Diese kleine Zunahme spricht in der Tat für eine $ThC_2$-Struktur bei $ZrH_2$. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, dass in den $H_2$-Gruppen die Elektronenhüllen der beiden Wasserstoffatome teilweise zusammengeschmolzen sind, so dass die Gruppe viel weniger Platz als zwei Atome einnimmt. Werden solche Gruppen in den grössten Lücken des Zirkoniumgitters untergebracht, so wird diese Struktur wahrscheinlich nicht viel voluminöser sein als die unvollständige Fluoritstruktur der $\delta$-Phase, wo einfache Wasserstoffatome in den zweitgrössten Lücken plaziert sind.

Die von den Heterogenitäten der Präparate verursachten ziemlich grossen Unsicherheiten bei der Festlegung der, einem gewissen Elementarvolumen entsprechenden, Wasserstoffkonzentration, verringern natürlich den Wert der obigen Diskussion. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass die $ThC_2$-Struktur alle beobachteten Erscheinungen am besten erklärt und darum bis auf weiteres als die für $ZrH_2$ wahrscheinlichste Struktur angesehen werden muss.

Um zu prüfen, ob die $H_2$-Gruppen wahrscheinliche Dimensionen besitzen, hat der Verfasser sie als einen, aus zwei teilweise zusammengeschmolzenen sphärischen Atomen bestehenden, Rotationskörper angesehen. Die Sphärenradien und Zentrumabstände sind unter der Annahme berechnet, dass der Rotationskörper in Kontakt mit den sechs umgebenden Zirkoniumatomen steht, die als Sphären mit einem

Radius von 1·59 Å betrachtet sind. Der Radius der Sphären bekommt dann einen Wert von 0·63 Å und ihr Zentrumabstand wird 0·73 Å. Die Grössenordnung dieser beiden Werte ist sehr plausibel. Es mag bemerkt sein, dass für den Kernabstand in einem $H_2$-Molekül aus den aus Bandenspektren berechneten molekularen Trägheitsmomenten ein Wert von 0·75 Å erhalten wird.

### Das System Vanadin—Wasserstoff.

Messungen der Wasserstoffdrucke von Vanadinhydriden sind von KIRSCHFELD und SIEVERTS[1]) ausgeführt worden. Die Isothermen zeigten keine waagerechten Teile. Die höchste erhaltene Wasserstoffkonzentration betrug 41·9 Atomproz.

Das bei vorliegender Untersuchung als Ausgangsmaterial verwendete Vanadinpulver war durch Reduktion von Vanadintrichlorid mit Natrium nach der Methode von LELY und HAMBURGER (loc. cit.) hergestellt. Analysen zeigten 96·8 Gewichtsproz. $V$; der Rest bestand wahrscheinlich aus Sauerstoff. Die Wasserstoffgehalte wurden immer für die vorhandene Menge metallischen Vanadins berechnet, unter der Voraussetzung, dass die ganze Sauerstoffmenge als $VO$ gebunden war.

Unter gewissen Umständen wurden bei der Herstellung der Vanadinhydride sehr grosse Reaktionsgeschwindigkeiten bei Zimmertemperatur gefunden, die nie früher beobachtet waren. Um eine unvollständige Hydrierung zu erzielen, wurde nach Abpumpen aller Gase bei 1100° eine kleine Wasserstoffmenge in das Reaktionsgefäss hineingelassen. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde die Verbindung mit der Wasserstoffbürette geöffnet, wobei es sich zeigte, dass Wasserstoff entsprechend 13 Atomproz. absorbiert worden war. Kaum war aber die für die Ablesung notwendige Einstellung eines Wasserstoffdruckes von 1 Atm. ausgeführt worden, als eine sehr schnelle Wasserstoffabsorption bei Zimmertemperatur begann. Nach 1 Stunde betrug die totale absorbierte Wasserstoffmenge 37 Atomproz. und nach 5 Stunden 50 Atomproz. Damit war offenbar die Sättigungsgrenze erreicht worden. Das System wurde jetzt bei Zimmertemperatur evakuiert, wobei schnell wieder Wasserstoff abgegeben wurde. Nach 2 Stunden wurden nur noch geringe Mengen abgegeben. Das System wurde dann 10 Stunden unter Vakuum gelassen, wonach es sich zeigte, dass die Wasserstoffkonzentration bis 32 Atomproz. gesunken war.

[1]) L. KIRSCHFELD und A. SIEVERTS, Z. Elektrochem. **36**, 123. 1930.

Ein neuer Versuch unter gleichen Umständen gab ein ganz analoges Resultat. Bei 1100° wurde dieselbe begrenzte Wasserstoffmenge eingelassen. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur zeigte es sich, dass 13·8 Atomproz. Wasserstoff absorbiert waren. Die heftige Absorption bei Zimmertemperatur begann sofort nach der Herstellung von Atmosphärendruck, und nach 20 Minuten entsprach die totale absorbierte Wasserstoffmenge 37 Atomproz. Nach 1 Stunde war die Absorption beinahe beendigt. Nach 18 Stunden betrug die aufgenommene Wasserstoffmenge 47 Atomproz.

Da es sich beim ersten Versuch zeigte, dass 40% der Wasserstoffmenge in kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgegeben wurden, konnte man vermuten, dass die gesättigten Hydride beim Liegen an der Luft auch leicht Wasserstoff verlieren würden. Es zeigte sich auch, dass ein Präparat, das vor 2 Jahren von Herrn Dr. Halberstadt hergestellt worden war und damals 41·9 Atomproz. Wasserstoff enthielt, jetzt die ganze Wasserstoffmenge verloren hatte. Um zu prüfen wie schnell Wasserstoff in der Luft abgegeben wird, wurde das Präparat mit 47 Atomproz. Wasserstoff nach 23tägiger Aufbewahrung im offenen Gefäss analysiert. Die Analyse zeigte unveränderten Wasserstoffgehalt. Bei Zimmertemperatur wurde danach von diesem Präparat auch beim Abpumpen kein Wasserstoff abgegeben. Die Ursache, warum hier der Wasserstoff fester als beim ersten Präparat gebunden war, ist vielleicht als eine durch die Einwirkung der Luft verursachte Inaktivierung zu bezeichnen.

Offenbar ist das Verhalten der Vanadinhydride sehr schwer vorauszusehen und durch bisher unkontrollierbare Reaktionshemmungen und Aktivierungen geregelt. Dies gilt übrigens mehr oder weniger bei allen untersuchten Hydriden. Wie aus dem nächsten Abschnitt hervorgeht, sind bei den Tantalhydriden ganz ähnliche, aber nicht so ausgeprägte Erscheinungen beobachtet worden.

Die Röntgenuntersuchungen der Vanadinhydride wurden wie bei den Titanhydriden mit *Cu-K*-Strahlung und Papierfilter ausgeführt. Für die Kantenlänge des raumzentrierten Elementarkubus des Vanadins wurde eine Länge von 3·011 Å gefunden. Die Photogramme der verschiedenen Hydridpräparate konnten aber infolge schwacher und diffuser Linien nicht gedeutet werden. Die Vanadinphase zeigte aber keine Gittererweiterung. Eine Löslichkeit von Wasserstoff in Vanadin war also nicht möglich nachzuweisen. Das Auftreten von neuen Linien zeigte die Existenz von intermediären Hydridphasen.

## Das System Tantal—Wasserstoff.

Von Sievert und Bergner[1]) wurden schon 1911 Druckmessungen an Tantalhydriden ausgeführt. Die höchste beobachtete Wasserstoffkonzentration betrug 43·3 Atomproz. Sieverts und Gotta[2]), die später an Tantalhydriden Dichtebestimmungen ausgeführt haben, erhielten 43·2 Atomproz. als höchsten Wasserstoffgehalt.

Als Ausgangsmaterial wurden bei vorliegender Untersuchung feine Feilspäne von Tantaldraht, der von Siemens & Halske geliefert war, verwendet. Pulverphotogramme des im Vakuum bei 1100° entgasten Präparates ergaben eine Kantenlänge des raumzentrierten Elementarkubus von 3·298 Å.

Auch bei der Herstellung der Tantalhydridpräparate trat unter Umständen lebhafte Wasserstoffabsorption bei Zimmertemperatur ein. Wie bei den Vanadinhydriden wurde ein solches Verhalten nur dann beobachtet, wenn erst bei hohen Temperaturen eine ganz kleine Wasserstoffmenge ins Reaktionsgefäss eingelassen worden war. Die bei Zimmertemperatur aufgenommenen Mengen und die dabei beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten waren kleiner als bei Vanadin. Dies kann jedoch dadurch verursacht sein, dass das Ausgangsmaterial bei Vanadin feiner verteilt war als bei Tantal. Die höchste erhaltene Wasserstoffkonzentration von 47·3 Atomproz. wurde in einem hauptsächlich bei Zimmertemperatur hydrierten Präparat gefunden.

Die grösste Kantenlänge der Tantalphase ($\alpha$), die in den Hydridpräparaten gefunden wurde, betrug 3·354 Å. Wasserstoff löst sich also in ziemlich grosser Menge in der $\alpha$-Phase. Die der genannten Kantenlänge entsprechende Wasserstoffkonzentration dürfte etwa 12 Atomproz. sein.

In der ersten intermediären Hydridphase ($\beta$), die bei etwa 33 Atomproz. Wasserstoff homogen ist, bilden die Metallatome ein Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung. In den drei Systemen $Ti-H$, $Zr-H$ und $Ta-H$ kommt also dieses Metallatomgitter bei derselben Zusammensetzung wieder. Auch hier muss man aus Raumerfüllungsgründen annehmen, dass die Wasserstoffatome so plaziert sind, dass sie vier Metallatome in der ersten Sphäre tetraedrisch koordinieren.

Die Tabelle 4 zeigt die Linien der $\beta$-Phase, wie sie in Photogrammen eines Präparates mit 17·4 Atomproz. Wasserstoff gemessen wurden. Sie waren hier am schärfsten aber ziemlich schwach. Die gleichzeitig auftretenden Linien der $\alpha$-Phase sind nicht mitgenommen.

[1]) A. Sieverts und A. Bergner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2394. 1911.
[2]) A. Sieverts und A. Gotta, Z. anorg. Ch. **187**, 155. 1930.

Tabelle 4. **Pulverphotogramm der $\beta$-Phase im System $Ta-H$.**
$Fe$-$K$-Strahlung.

| I. beob. | Strahlung | $h k l$ | $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. | $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber. |
|---|---|---|---|---|
| s. | $\alpha$ | 1 0 0 | 0·131 | 0·1302 |
| s. | $\alpha$ | 0 0 2 | 0·1555 | 0·1548 |
| st. | $\alpha$ | 1 0 1 | 0·1675 | 0·1689 |
| s. | $\alpha$ | 1 0 2 | 0·2855 | 0·2850 |
| s.s. | $\beta$ | 1 1 0 | 0·3225 | 0·3210 |
| s. + | $\alpha$ | 1 1 0 | 0·3915 | 0·3906 |
| s.s. | $\beta$ | 1 1 2 | 0·4495 | 0·4482 |
| s.s. | $\beta$ | 2 0 1 | 0·461 | 0·4598 |
| s. + | $\alpha$ | 1 0 3 | 0·478 | 0·4785 |
| m. | $\alpha$ | 1 1 2 | 0·5455 | 0·5454 |
| s. + | $\alpha$ | 2 0 1 | 0·5590 | 0·5595 |
| s.s. | $\alpha$ | 0 0 4 | 0·6190 | 0·6192 |
| s.s. | $\alpha$ | 2 0 2 | 0·6775 | 0·6756 |
| s.s. | $\alpha$ | 1 0 4 | 0·748 | 0·7494 |
| s.s. | $\beta$ | 2 1 1 | 0·780 | 0·7812 |
| s. | $\alpha$ | 2 0 3 | 0·868 | 0·8691 |
| s.s. | $\alpha$ | 2 1 0 | 0·9095 | 0·9114 |
| s. | $\alpha_1$ | 2 1 1 | 0·947 | 0·9487 |
| s. | $\alpha_2$ | 2 1 1 | 0·951 | 0·9528 |

Die berechneten $\sin^2 \frac{\theta}{2}$-Werte gründen sich auf folgenden Konstanten der hexagonalen quadratischen Form:

| Strahlung | A | B |
|---|---|---|
| $Fe-K_\alpha$ | 0·1302 | 0·0387 |
| $Fe-K_\beta$ | 0·1070 | 0·0318 |

Diese Konstanten geben die Dimensionen $a = 3{\cdot}094$ Å und $c = 4{\cdot}923$ Å $\left(\frac{c}{a} = 1{\cdot}591\right)$ für die hexagonale Elementarzelle. In allen Präparaten, wo die $\beta$-Phase gefunden wurde, zeigte sie diese Dimensionen. Das Homogenitätsgebiet ist also wahrscheinlich klein.

In Photogrammen eines Präparates mit 40 Atomproz. Wasserstoff traten ziemlich starke Linien einer neuen Phase ($\gamma$) auf, und in Photogrammen von einem Präparat mit 47·3 Atomproz. Wasserstoff waren diese Linien sehr stark, während die Linien der $\beta$-Phase beinahe verschwunden waren. Das Homogenitätsgebiet der $\gamma$-Phase liegt also wahrscheinlich bei ungefähr 50 Atomproz. Wasserstoff.

Die Linien der $\gamma$-Phase bilden Gruppen, welche sehr nahe den Lagen der Reflexe eines raumzentriert kubischen Gitters entsprechen. Das Metallatomgitter der $\gamma$-Phase ist darum wahrscheinlich mit einem solchen Gitter verwandt, und Versuche wurden ausgeführt, die Struk-

tur als eine deformierte raumzentriert kubische Struktur zu deuten. Es zeigte sich dabei, dass man die Photogramme gut deuten konnte unter der Annahme, dass dieses kubische Gitter teils in der Richtung einer Flächendiagonale [1 1 0] des raumzentrierten Elementarkubus um 0·49 % zusammengedrückt ist und teils in der Richtung der senkrecht auf dieser Diagonale stehenden tetragonalen Achse um 1·0 % ver-

Tabelle 5. **Pulverphotogramm der $\gamma$-Phase im System** *Ta—H*.
*Fe-K*-Strahlung.

| I. beob. | I. ber. | Strahlung | $h k l$ | $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. | $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| m. | — | $\beta$ | 1 1 1 | 0·133 | 0·1320 |
| | — | $\beta$ | 2 0 0 | | 0·1329 |
| st. | 14·8 | $\alpha$ | 1 1 1 | 0·161 | 0·1606 |
| | 3·7 | $\alpha$ | 2 0 0 | | 0·1615 |
| m. | 3·7 | $\alpha$ | 0 2 0 | 0·164 | 0·1636 |
| s. | — | $\beta$ | 0 0 2 | 0·261 | 0·2608 |
| s. | — | $\beta$ | 2 2 0 | 0·268 | 0·2674 |
| m. | 1·7 | $\alpha$ | 0 0 2 | 0·318 | 0·3170 |
| st. | 3·4 | $\alpha$ | 2 2 0 | 0·326 | 0·3251 |
| s. | — | $\beta$ | 2 0 2 | 0·396 | 0·3937 |
| | — | $\beta$ | 0 2 2 | | 0·3953 |
| s. | — | $\beta$ | 3 1 1 | 0·398 | 0·3979 |
| s. | — | $\beta$ | 1 3 1 | 0·402 | 0·4010 |
| st. | 2 | $\alpha$ | 2 0 2 | 0·4805 | 0·4785 |
| | 2 | $\alpha$ | 0 2 2 | | 0·4806 |
| st. | 4 | $\alpha$ | 3 1 1 | 0·484 | 0·4836 |
| st. | 4 | $\alpha$ | 1 3 1 | 0·489 | 0·4878 |
| s. | — | $\beta$ | 2 2 2 | 0·530 | 0·5282 |
| | — | $\beta$ | 4 0 0 | | 0·5317 |
| st., br. | 4 | $\alpha$ | 2 2 2 | 0·6435 | 0·6421 |
| | 1 | $\alpha$ | 4 0 0 | | 0·6461 |
| m. | — | $\beta$ | 1 1 3 | 0·6545 | 0·6536 |
| | 1 | $\alpha$ | 0 4 0 | | 0·6544 |
| s. | — | $\beta$ | 4 2 0 | 0·666 | 0·6662 |
| | — | $\beta$ | 3 3 1 | | 0·6669 |
| s.s. | — | $\beta$ | 2 4 0 | 0·670 | 0·6708 |
| st. | 2·6 | $\alpha_1$ | 1 1 3 | 0·7935 | 0·7934 |
| st. | 1·4 | $\alpha_2$ | 1 1 3 | 0·7965 | 0·7969 |
| st. | 1·3 | $\alpha_1$ | 4 2 0 | 0·8095 | 0·8085 |
| | 2·6 | $\alpha_1$ | 3 3 1 | | 0·8096 |
| st. | 0·7 | $\alpha_2$ | 4 2 0 | 0·8135 | 0·8120 |
| | 1·4 | $\alpha_2$ | 3 3 1 | | 0·8131 |
| | 1·3 | $\alpha_1$ | 2 4 0 | | 0·8147 |
| m. | 0·7 | $\alpha_2$ | 2 4 0 | 0·817 | 0·8182 |
| m., br. | — | $\beta$ | 3 1 3 | 0·921 | 0·9195 |
| | — | $\beta$ | 1 3 3 | | 0·9226 |
| m., br. | — | $\beta$ | 4 2 2 | 0·930 | 0·9270 |
| | — | $\beta$ | 5 1 1 | | 0·9296 |
| | — | $\beta$ | 2 4 2 | | 0·9316 |
| s., br. | — | $\beta$ | 1 5 1 | 0·9395 | 0·9389 |
| st. | 2 | $\alpha$ | 4 0 2 | 0·9615 | 0·9631 |
| st. | 2 | $\alpha$ | 0 4 2 | 0·970 | 0·9714 |

längert ist. Die hierdurch entstehende Elementarzelle wird nicht rechtwinklig, aber man kann das Gitter auf rechtwinklige Koordinaten beziehen, wenn man eine Achsentransformation zu rhombisch allseitig flächenzentrierenden Achsen ausführt. In der Tabelle 5 sind bei der Indizierung diese Achsen benutzt.

Die Konstanten der rhombischen quadratischen Form wurden:

| Strahlung | A | B | C |
|---|---|---|---|
| $Fe-K_{\alpha_1}$ | 0·04032 | 0·04084 | 0·07915 |
| $Fe-K_{\alpha_2}$ | 0·04050 | 0·04102 | 0·07948 |
| $Fe-K_{\beta}$ | 0·03323 | 0·03362 | 0·06520 |

Die Dimensionen der flächenzentriert rhombischen Elementarzelle werden demnach: $a = 4·811$ Å, $b = 4·781$ Å, $c = 3·434$ Å. Das Achsenverhältnis $a:b:c = 1·4010:1·3923:1$, das nahe gleich $\sqrt{2}:\sqrt{2}:1$ ist, zeigt die Verwandtschaft mit dem raumzentriert kubischen Gitter. Um die Grösse der Deformation besser zu sehen, denken wir uns das Metallatomgitter aus raumzentrierten Parallelepipeden aufgebaut, deren Basisfläche ein Rhombus mit beinahe rechten Winkeln ist. Der spitze Winkel des Rhombus wird 89·65° und die Seitenflächen haben die Länge $\sqrt{\frac{a^2+b^2}{2}} = 3·391$ Å. Senkrecht zu dieser Basisfläche steht die Höhe von der Länge $c = 3·434$ Å. Man sieht also, dass die Deformation sehr gering ist. In Fig. 1 ist eine derartige Zelle gezeichnet.

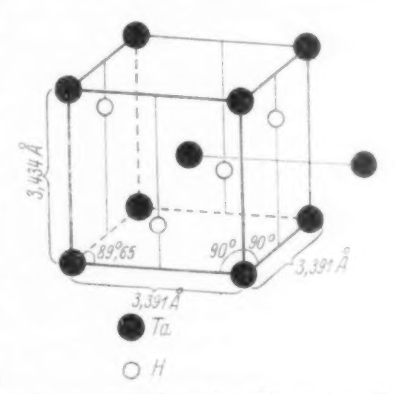


Fig. 1. Schiefwinklige Elementarzelle der $\gamma$-Phase im System $Ta-H$, gewählt, um die Verwandtschaft des Metallatomgitters mit einem raumzentriert kubischen Gitter zu zeigen.

Es ist jetzt anzunehmen, dass die Wasserstoffatome in den grössten Lücken dieses Metallatomgitters eingelagert sind, wo sie sehr plausible Radienwerte bekommen. In einem raumzentriert kubischen Metallatomgitter würden sie dabei in der Lage $(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4})$ und mit dieser gleichwertigen Lagen verteilt sein. Bei der wahrscheinlichen Zusammensetzung der $\gamma$-Phase mit 50 Atomproz. Wasserstoff enthält jede raumzentrierte Zelle zwei Wasserstoffatome. Die gleichförmigste Verteilung der Wasserstoffatome in den grössten Lücken bekommt

man, wenn die zwei Atome auf einem zweizähligen raumzentrierten Gitterkomplex verteilt sind und also z. B. die Koordinaten $(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4})$ und $(\frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4})$ besitzen. Die Symmetrie der ganzen Struktur wird dadurch tetragonal. Denkt man sich das Metallatomgitter in Fig. 1 kubisch, so entsprechen die eingezeichneten Wasserstoffatome diesen Lagen. Man sieht, dass jedes Wasserstoffatom tetraedrisch von vier Metallatomen in gleichen Abständen umgeben ist.

Im vorhandenen deformierten Gitter sind die entsprechenden Wasserstoffatomlagen am wahrscheinlichsten. Die Koordinate der Atome bezogen auf die flächenzentriert rhombischen Achsen werden dann:

$$4\,Ta\colon 0\,0\,0 \qquad \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0 \qquad \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2} \qquad 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}$$
$$4\,H\colon \tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4} \qquad \tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{4} \qquad \tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{4} \qquad \tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{4}$$

Diese Struktur ist in der Raumgruppe $V^7$ möglich. Auch hier wird jedes Wasserstoffatom von vier Metallatomen in gleichen Abständen umgeben. Dieser Abstand wird 1·901 Å. Rechnet man mit einem Tantalatomradius (12-Koordination) von 1·45 Å, so wird der Wasserstoffatomradius 0·45 Å, ein Wert, der in bester Übereinstimmung mit den bei den *Ti*- und *Zr*-Hydriden gefundenen Werten steht.

Die Struktur der $\gamma$-Phase ist viel kompakter als die der vorhergehenden $\beta$-Phase; das Volumen für ein Metallatom wird 19·75 Å$^3$ gegen 20·41 Å$^3$ für die $\beta$-Phase. Eine Folge davon muss sein, dass die Dichte der Tantalhydride, die bei Zusammensetzungen von 0 bis ungefähr 33 Atomproz. Wasserstoff mit wachsendem Wasserstoffgehalt sinkt, dann von 33 bis 50 Atomproz. wieder wachsen muss. Die Dichte der reinen Tantalphase berechnet sich aus den Röntgendaten zu 16·69, die Dichte der $\beta$-Phase bei 33 Atomproz. wird 14·72 und die Dichte der $\gamma$-Phase bei 50 Atomproz. wird 15·25. In den dazwischenliegenden Zweiphasengebieten setzt sich natürlich die Dichte aus diesen Werten additiv zusammen. Sieverts und Gotta (loc. cit.) haben, wie erwähnt, Dichtebestimmungen von Tantalhydriden ausgeführt, aber ihre Werte geben nur ein Sinken der Dichte innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes von 0 bis 43·2 Atomproz. Wasserstoff an. Der Verfasser hat aber für die *Ti*- und *Zr*-Hydride so grosse Abweichungen zwischen den gemessenen und den röntgenographisch berechneten Dichten gefunden, dass die Tatsache, dass das Minimum der Dichte bei 33 Atomproz. nicht beobachtet ist, als belanglos angesehen werden kann. Die Abweichungen sind wohl hauptsächlich auf die Inhomogenitäten der Präparate zurückzuführen.

## Allgemeine Betrachtungen.

In Fig. 2 sind die Lagen der Homogenitätsgebiete der Phasen in den Systemen *Ti—H*, *Zr—H* und *Ta—H* ganz schematisch wiedergegeben. Es muss betont werden, dass infolge der Heterogenitäten der Präparate die Ausdehnung der Homogenitätsgebiete sehr unsicher ist. Dass die Phasen irgendwo innerhalb der gestrichelten Gebiete bei irgendeiner Temperatur existieren, kann aber doch als festgestellt angesehen werden. Auf den Ordinaten sind keine Temperaturen angegeben, da wir von den Temperaturgrenzen der verschiedenen Homo-

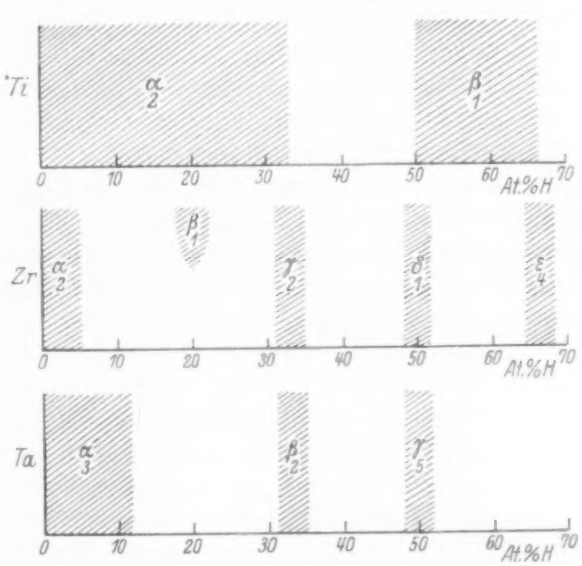



Fig. 2. Approximative Lagen der Homogenitätsgebiete der Phasen in den Systemen *Ti—H*, *Zr—H* und *Ta—H*. Die Zahlen geben den Typus des Metallatomgitters an und bedeuten: 1. flächenzentriert kubisch; 2. hexagonale dichteste Kugelpackung; 3. raumzentriert kubisch; 4. flächenzentriert tetragonal, aber nahe flächenzentriert kubisch; 5. flächenzentriert rhombisch aber sehr nahe raumzentriert kubisch.

genitätsgebiete nichts wissen. Ganz besonders muss hervorgehoben werden, dass im System *Zr—H* die $\gamma$-Phase eine Fortsetzung der $\alpha$-Phase sein kann. Es scheint aber als ob wenigstens bei hohen Temperaturen die $\beta$-Phase sich zwischen diese beiden Phasen einschiebt.

In jedem von den drei Systemen *Ti—H*, *Zr—H* und *Ta—H* kann man für die Phasen mit den Wasserstoffkonzentrationen 33 bzw. 50 Atomproz. den Wasserstoffatomradius berechnen. Tabelle 6 gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte wieder.

Tabelle 6. **Wasserstoffatomradius bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen.**

| System | Wasserstoffatomradius in Å bei | |
|---|---|---|
| | 33 Atomproz. *H* | 50 Atomproz. *H* |
| *Ti*—*H* | 0·43 | 0·45 |
| *Zr*—*H* | 0·46 | 0·48 |
| *Ta*—*H* | 0·40 | 0·45 |
| *Pd*—*H* | 0·37 | — |
| *Cu*—*H* | — | 0·45 |

Für $Pd_2H$ und *CuH* berechnete Radienwerte sind auch mit aufgenommen. Sie stützen sich auf die Messungen von HANAWALT[1]) bzw. MÜLLER und BRADLEY[2]). Für $Pd_2H$ ist dabei angenommen, dass die Wasserstoffatome in den einem Fluoritgitter entsprechenden Orten liegen, und für *CuH*, dass diese Verbindung Wurtzitstruktur besitzt. Nur unter diesen Annahmen erhält man plausible Radienwerte. Vorausgesetzt wird dabei auch, dass *CuH* ein Atomgitter besitzt, was nicht als sicher angenommen werden kann.

Streng genommen kann man nur Radienwerte vergleichen, wenn sie aus Strukturen von analoger Zusammensetzung ermittelt worden sind. Es ist ja ganz klar, dass für ein gewisses System die Radienwerte bei 33 Atomproz. kleiner ausfallen als bei 50 Atomproz. Für die ersteren bekommt man ein Mittel von 0·42 Å und für die letzteren ein Mittel von 0·46 Å. Die für Stickstoff und Kohlenstoff gewöhnlicherweise angegebenen Radienwerte (0·71 bzw. 0·77 Å) beziehen sich auf Strukturen, die 50 Atomproz. Metalloid enthalten und bei Vergleichen mit diesen Werten muss also für Wasserstoff der Wert 0·46 Å verwendet werden.

Es scheint vielleicht als ob bei der Placierung der Wasserstoffatome in den in diesem Aufsatz behandelten Strukturen immer eine solche Lage gewählt worden ist, dass der Wasserstoffatomradius eine Grösse von 0·4 bis 0·5 Å bekommt. In der Tat sind nur solche Lagen gewählt worden, dass der Wasserstoffatomradius nicht einen ganz unwahrscheinlichen Wert bekommt und gleichzeitig die Koordinationszahl so gross wie möglich wird. Die Lagen mit größerem (wenn solche existieren) oder kleinerem Raum als die gewählten gaben immer Radiuswerte, die man ohne weiteres verwerfen konnte. Eine Stütze für die in dieser Weise gewählten Lagen liegt auch darin, dass, wie oben gezeigt wurde, alle die verschiedenen untersuchten Strukturen praktisch denselben Radienwert ergaben.

[1]) J. D. HANAWALT, Physic. Rev. **33**, 444. 1929. — [2]) H. MÜLLER und A. J. BRADLEY, J. chem. Soc. London **1926**, 1669.

Dass die Wasserstoffatome sich nicht immer in die grössten Zwischenräume des Metallatomgitters einlagern, ist, wie schon erwähnt wurde, in Übereinstimmung mit den Anschauungen von V. M. Goldschmidt. Sie können sich nur in solchen Lagen placieren, wo sie in Kontakt mit den umgebenden Metallatomen stehen können.

## Zusammenfassung.

Röntgenuntersuchungen von den Systemen $Ti-H$, $Zr-H$, $V-H$ und $Ta-H$ sind ausgeführt worden.

Das System $Ti-H$. Die Titanphase ($\alpha$) löst Wasserstoff bis zu etwa 33 Atomproz., wo die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle auf $a = 3{\cdot}11$ Å, $c = 5{\cdot}02$ Å gewachsen sind. Die Wasserstoffatome liegen wahrscheinlich so in den Zwischenräumen des Metallatomgitters, dass sie tetraedrisch von vier Titanatomen umgeben sind.

Die nächste Phase ($\beta$) ist wahrscheinlich homogen zwischen 50 und 66·7 Atomproz. Wasserstoff. Die Metallatome bilden ein flächenzentriert kubisches Gitter. Die Kante des Elementarkubus wächst im Homogenitätsgebiet von 4·40 bis 4·46 Å. Die Wasserstoffatome der $\beta$-Phase liegen wahrscheinlich in solchen Lagen, dass eine mehr oder wenig vollständige Fluoritstruktur gebildet wird.

Das System $Zr-H$. Eine Löslichkeit von etwa 5 Atomproz. Wasserstoff in der Zirkoniumphase ($\alpha$) ist nachgewiesen worden. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle sind dabei auf $a = 3{\cdot}25$ Å, $c = 5{\cdot}17$ Å gewachsen.

Bei etwa 20 Atomproz. Wasserstoff tritt wahrscheinlich die erste intermediäre Phase ($\beta$) auf mit einem flächenzentriert kubischen Metallatomgitter ($a = 4{\cdot}66$ Å).

Bei ungefähr 33 Atomproz. Wasserstoff ist eine Phase ($\gamma$) homogen, in welcher die Metallatome ein Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung bilden ($a = 3{\cdot}335$ bis $3{\cdot}339$ Å, $c = 5{\cdot}453$ bis $5{\cdot}455$ Å). Die Wasserstoffatome liegen wahrscheinlich derart, dass sie tetraedrisch von vier Zirkoniumatomen umgeben sind. Es scheint nicht unmöglich, dass bei gewissen Temperaturen das Homogenitätsgebiet der $\gamma$-Phase mit dem der $\alpha$-Phase zusammenhängt.

Das Homogenitätsgebiet der nächsten Phase ($\delta$) liegt bei etwa 50 Atomproz. Wasserstoff. Die Metallatome bilden ein flächenzentriert kubisches Gitter ($a = 4{\cdot}765$ bis $4{\cdot}768$ Å) und die Wasserstoffatome befinden sich wahrscheinlich in Lagen entsprechend einer unvollständigen Fluoritstruktur.

Die wasserstoffreichste Phase ($\varepsilon$) ist wahrscheinlich bei 66·7 Atomproz. Wasserstoff homogen. Das Metallatomgitter ist flächenzentriert tetragonal $\left(a = 4{\cdot}964\ \text{Å},\ c = 4{\cdot}440\ \text{Å},\ \frac{c}{a} = 0{\cdot}894\right)$. Die Struktur ist wahrscheinlich analog der früher bekannten Struktur von $ThC_2$.

Das System *V—H*. Hergestellt wurden Präparate mit bis 50 Atomproz. Wasserstoff. Die Photogramme zeigten das Auftreten von intermediären Hydridphasen, konnten aber wegen Inhomogenitäten der Präparate nicht gedeutet werden.

Das System *Ta—H*. Eine Löslichkeit von etwa 12 Atomproz. Wasserstoff in der Tantalphase ($\alpha$) ist nachgewiesen worden, wobei die Kantenlänge der raumzentriert kubischen Elementarzelle auf 3·35 Å wächst.

In der ersten intermediären Phase ($\beta$) bilden die Metallatome ein Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung ($a = 3{\cdot}094$ Å, $c = 4{\cdot}923$ Å). Die Wasserstoffatome sind wahrscheinlich so verteilt, dass sie tetraedrisch von vier Tantalatomen umgeben sind.

Bei etwa 50 Atomproz. Wasserstoff ist die wasserstoffreichste Phase ($\gamma$) homogen. Die Metallatome bilden ein flächenzentriert rhombisches Gitter ($a = 4{\cdot}811$ Å, $b = 4{\cdot}781$ Å, $c = 3{\cdot}434$ Å), das durch eine sehr geringe Deformation aus einem raumzentriert kubischen Gitter abgeleitet werden kann. Die Wasserstoffatome sind wahrscheinlich in den grössten Zwischenräumen dieses Gitters verteilt.

In den Hydridphasen, die 50 Atomproz. Wasserstoff enthalten, ist der Wirkungsradius des Wasserstoffatoms im Mittel 0·46 Å.

---

Die Herstellung und die nicht röntgenographische Untersuchung der Hydridpräparate ist vom Verfasser im chemischen Institut der Universität Jena ausgeführt worden. Der Verfasser wünscht auch an dieser Stelle dem Direktor dieses Instituts, Herrn Prof. Dr. A. Sieverts, für seine wertvollen Ratschläge und sein grosses Interesse bei diesen Arbeiten herzlichst zu danken. In liebenswürdigster Weise wurden von ihm auch die Erfahrungen und instrumentellen Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung des Verfassers gestellt. Auch vielen von den Kollegen im Institut und besonders Herrn Dr. H. Brüning spreche ich meinen Dank für wertvolle Hilfe aus.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.

November 1930.

# Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel — Selen[1]).

## II. Das Raumgitter des monoklinen Selens (I. Modifikation).

Von

F. Halla, F. X. Bosch und E. Mehl.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 12. 30.)

Die I. monokline Modifikation des Selens wird röntgenographisch untersucht. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt ein Molekelgitter aus $(Se)_8$-Molekeln vor.

Selen bildet zwei monokline Modifikationen, die von MITSCHERLICH[1]) und MUTHMANN[2]) kristallographisch untersucht und als I. und II. Modifikation unterschieden worden sind. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem Raumgitter der I. Modifikation, die wir zu erhalten suchten, indem wir gesättigte Lösungen von käuflichem rotem Selen in $CS_2$ abkühlen liessen, unter den ausgeschiedenen Kriställchen geeignete auswählten und in einer Apparatur nach KYROPOULOS[3]) weiterzüchteten. Es zeigte sich jedoch, dass diese Kristalle nicht gut weiterwuchsen. Dagegen schieden sich an den verengten Querschnitten der Apparatur von selbst kleine Keime ab, die sich hinreichend vergrösserten, insbesondere, wenn die Strömungsgeschwindigkeit durch Ausfüllen des Zirkulationsrohres mit Glasperlen herabgesetzt wurde. Zur leichteren Entnahme der erhaltenen Kristalle wurde der Apparat durch Anbringung eines seitlichen Tubus mit eingeriebenem Stöpsel abgeändert, wie dies aus Fig. 1 zu entnehmen ist.

Von den erhaltenen Kristallen besassen nur sehr wenige paarigsymmetrische Flächen, entsprechend den von GROTH[2]) gegebenen Abbildungen, die übrigen waren Polyeder von etwa 0·5 mm Durchmesser, begrenzt von zahlreichen, gut ausgebildeten, unsymmetrischen Polygonen (Fig. 2). Die Reflexe im Goniometer waren von ausgesprochen metallischem Glanz und zeigten die Signale in vorzüglicher Schärfe. Als Farbe der I. Modifikation wird bei GROTH (loc. cit.)

[1]) Vgl. F. HALLA u. F. X. BOSCH, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 149. 1930. [2]) Vgl. bei GROTH, Chemische Kristallographie, Bd. I, S. 32 und 33. Engelmann. Leipzig 1916. [3]) KYROPOULOS, Z. Physik **40**, 618.

orangerot „mit einem nicht sehr ausgesprochenen halbmetallischen Glanz" angegeben, die II. Modifikation wird als dunkelrot durchscheinend mit ausgesprochen halbmetallischem Glanz bezeichnet. Die kristallographischen Parameter der von uns untersuchten Kristalle stimmen zweifellos mit den für die I. Modifikation angegebenen überein, dagegen treffen für ihr Aussehen die auf die II. Modifikation bezüglichen Angaben viel eher zu.

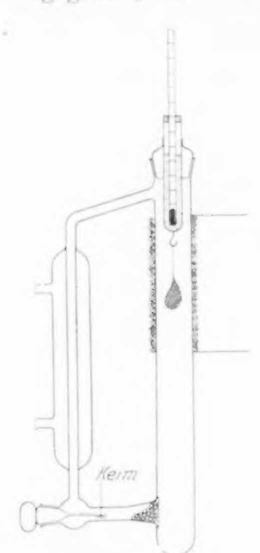



Fig. 1. Kristallzüchtungsapparat nach KYROPOULOS, abgeändert.

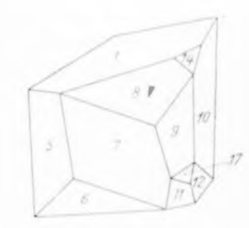



Fig. 2. Kristall von monoklinen Selen, I. Modifikation.

**Goniometrische Vermessung.**

Trotz der Fehler unseres Goniometers ist die Übereinstimmung der von uns vermessenen mit den von GROTH angegebenen Flächen-

Tabelle 1.

| Flächen bei GROTH | Flächen in Fig. 2[1] | Indices | Flächenwinkel | |
|---|---|---|---|---|
| | | | GROTH | H., B., M. |
| *a* : *n* | 4-5 | $(2\bar{1}0):(100)$ | 38° 25′ | 38° 22′ |
| *a* : *c* | 1-5 | $(001):(100)$ | 75 58 | 76 32 |
| *c* : *ω* | 13-1 | $(111):(001)$ | 67 25 | 67 16 ± 8′ |
| *c* : *n* | 4-1 | $(2\bar{1}0):(001)$ | 78 55 | 78 28 |
| *a* : *ω* | 5-13 | $(100):(11\bar{1})$ | 68 1 | 68 1 ± 25′ |
| *ω* : *o* | 13-3 | $(11\bar{1}):(1\bar{1}1)$ | 55 43·5 | 55 32 |
| *o* : *a* | 3-5 | $(1\bar{1}1):(100)$ | 56 17 | 56 |
| *o* : *o* | 3-8 | $(111):(111)$ | 89 54 | 89 25 |
| *c* : *o* | 1-3 | $(001):(1\bar{1}1)$ | 55 55 | 55 48 |
| *n* : *o* | 4-3 | $(2\bar{1}0):(1\bar{1}1)$ | 29 5 | 28 46 |
| *n* : *o* | 15-3 | $(210):(1\bar{1}1)$ | 89 46 | 89 52 |

[1]) In der Fig. 2 nur teilweise dargestellt.

winkeln sehr gut, besonders dann, wenn auch die Gegenfläche vermessen und gemittelt werden konnte.

Ausserdem treten an den Kristallen die Flächen (1 1 1), (1 2 1), (1 2 1) und (1 2 0) auf.

Aus den vorstehenden Flächenwinkeln berechnen sich die Kristallkonstanten

$$a:b:c = 1{\cdot}669:1:1{\cdot}640, \quad \beta = 104°\,38'$$

in hinreichender Übereinstimmung mit den anderweitig angegebenen Werten

$$1{\cdot}635:1:1{\cdot}610, \quad \beta = 104°\,2'.$$

Eine Verwechslung mit der II. Modifikation ist also ausgeschlossen. Wie von den angeführten Autoren sind auch von uns in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle Kriställchen von guter Ausbildung angetroffen worden, die sich nicht symmetrisch aufstellen liessen und keine Indizierung gestatteten, was die Arbeit ausserordentlich verzögerte.

**Bestimmung der Gitterkonstanten und des Elementarkörpers.**

Durch Drehkristallaufnahmen ergaben sich die Kantenlängen des Elementarkörpers zu:

$$a = 14{\cdot}77 \pm 0{\cdot}08 \text{ Å},$$
$$b = 8{\cdot}99 \pm 0{\cdot}05 \text{ Å},$$
$$c = 14{\cdot}62 \text{ Å}.$$

Das röntgenographische Achsenverhältnis ist somit

$$1{\cdot}640:1:1{\cdot}629,$$

wodurch ein noch etwas besserer Anschluss an die kristallographischen Werte erreicht ist.

**Bestimmung der Translationsgruppe.**

Hierzu dienten vor allem WEISSENBERG-Aufnahmen, die nach W. SCHNEIDER[1]) graphisch ausgewertet und auf eine Netzebene des reziproken Gitters umgezeichnet wurden. Die Vektoren vom Ursprung des reziproken Gitters zu den Repräsentationspunkten der Netzebenen wurden bei der Umzeichnung massstäblich so gewählt, dass $\varrho$ in Millimetern $= 100\,\frac{\lambda}{d}$ betrug. Die Drehkristallaufnahmen, die nur zu Kontrollzwecken dienten, wurden graphisch nach BERNAL[2]) indiziert,

[1]) W. SCHNEIDER, Z. Krist. **69**, 41. 1929. [2]) J. D. BERNAL, Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 117. 1926.

nachdem ihre Abmessungen entsprechend dem Verhältnis des Radius unserer Kamera (57·3 mm) zum Normalradius des BERNALschen Diagramms (50 mm) verjüngt worden waren.

Das Reflexionsschema der Netzebenen $(0\,k\,l)$ des reziproken Gitters, wie es sich aus zwei WEISSENBERG-Aufnahmen (W 329, 331) um [1 0 0]-Äquator ergibt, ist in Fig. 3 dargestellt, wobei jedoch die Umindizierung auf das weiter unten gewählte Achsensystem $a'$, $b'$, $c'$ bereits erfolgt ist.




Fig. 3. Netzebene $(h\,k\,h)$ des reziproken Gitters nach WEISSENBERG-Aufnahme um $[1\,0\,\bar{1}]$-Äquator; im ursprünglichen Achsensystem $(0\,k\,l)$ um [1 0 0]-Äquator. Die Indices für letztere Aufstellung sind geklammert beigesetzt.

Die Vermessung ergibt die in Tabelle 2 enthaltenen Werte.

Die Indizierung in Fig. 3 trägt bereits dem Umstand Rechnung, dass die aus den Drehkristallaufnahmen ermittelte $c$-Translationsperiode nur einen halb so grossen $c$-Wert verlangt, als ihn das reziproke Gitter unmittelbar erkennen lässt; in der Aufnahme sind demnach Reflexe $(0\,k\,l)$ mit $l =$ ungerade ausgelöscht. Ein solches Verhalten ist in zwei Fällen zu erwarten:

1. Beim einfach-monoklinen Gitter, wenn der Netzebenenabstand in der Richtung der $c$-Achse durch Zwischenebenen halbiert wird. Das einzige Symmetrieelement der Kristallklassen des monoklinen Systems, welches dies zu leisten imstande ist, ist eine Gleitspiegelebene parallel zur $a$- und $\perp$ zur $b$-Achse mit einer Gleitkomponente $\tau = \frac{c}{2}$. Entsprechend dem Umstande, dass der Punkt allgemeiner Lage $x$, $y$, $z$ bei dieser Gleitspiegelung in $x$, $\bar{y}$, $z + \frac{1}{2}$ übergeht, ergibt sich für die Strukturamplitude

$$SA = e^{2\pi i(hx+ky+lz)}\left[1 + e^{2\pi i\left(\frac{l}{2} - 2ky\right)}\right].$$

Tabelle 2.

| Achsenlänge des reziproken Gitters in mm | $d = \lambda \cdot \frac{100}{\varrho}$ Å | Translationsperiode $t = \frac{d}{\sin \varphi_l}$ | Translationsperiode laut Drehkristallaufnahme |
|---|---|---|---|
| $b^* = 17{\cdot}17$ | 8·97 | 8·97 | $8{\cdot}99 \pm 0{\cdot}05 = b$ |
| $c^* = 21{\cdot}8 \pm 0{\cdot}2$ | $7{\cdot}06 \pm 0{\cdot}07$ | $7{\cdot}277 = 14{\cdot}55/2$ | $14{\cdot}74 \pm 0{\cdot}15 = c$ |

Für $l$ = ungerade und beliebiges $k$ wird dieser Ausdruck nur dann verschwinden, wenn $y = 0, \frac{1}{2}$. Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch der Umstand, dass dann die Ausdehnung des Elementarkörpers in der $b$-Richtung zu gering ausfallen würde. Er müsste sich nämlich aus parallelen, mit Selenatomen belegten Ebenen des Abstandes $\frac{b}{2}$ aufbauen. Rechnet man mit dem GOLDSCHMIDTschen Atomradius $r = 1{\cdot}13$ Å[1]), so würde sich $b$ zu rund $4 \times 1{\cdot}13$ ergeben, während es in Wirklichkeit $8{\cdot}99 \sim 8 \times 1{\cdot}13$ beträgt.

2. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass der Elementarkörper in der (0 1 0)-Ebene einseitig flächenzentriert ist. Mit 0 0 0, $\frac{1}{2}\, 0\, \frac{1}{2}$ als Basis ergibt sich

$$SA = e^{2\pi i(hx+ky+lz)}[1 + e^{\pi i(h+l)}]$$

und verschwindet demnach für ungerade Ordnungen, wenn $h + l$ = ungerade.

Diese Annahme befriedigt das in der vorerwähnten WEISSENBERG-Aufnahme gefundene Auslöschungsgesetz, da für $h = 0$ auch $h + l$ = ungerade sein muss, wenn $l$ ungerade. Dass diese zweite Annahme zutrifft, ergibt sich aus einer WEISSENBERG-Aufnahme (W 332) um [0 1 0]-Äquator, deren Darstellung als Netzebene (**h 0 l**) des reziproken Gitters in Fig. 4 wiedergegebenen ist. Diese Ebene bildet bei Zugrundelegung der ursprünglichen Aufstellung (reziproke Achsen $a^*$, $c^*$) ein Netz innenzentrierter Parallelogramme. Demnach ist der Elementarkörper in der GROTHschen Aufstellung nicht der einfachste, sondern geht in diesen erst über, wenn man als neue Achsen die halben Dia-

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 21 und 22. 1926.

gonalen der Parallelogramme einführt, entsprechend der Indicestransformation

$$h' = \frac{1}{2}(h+l),$$
$$k' = k,$$
$$l' = \frac{1}{2}(h-l).$$

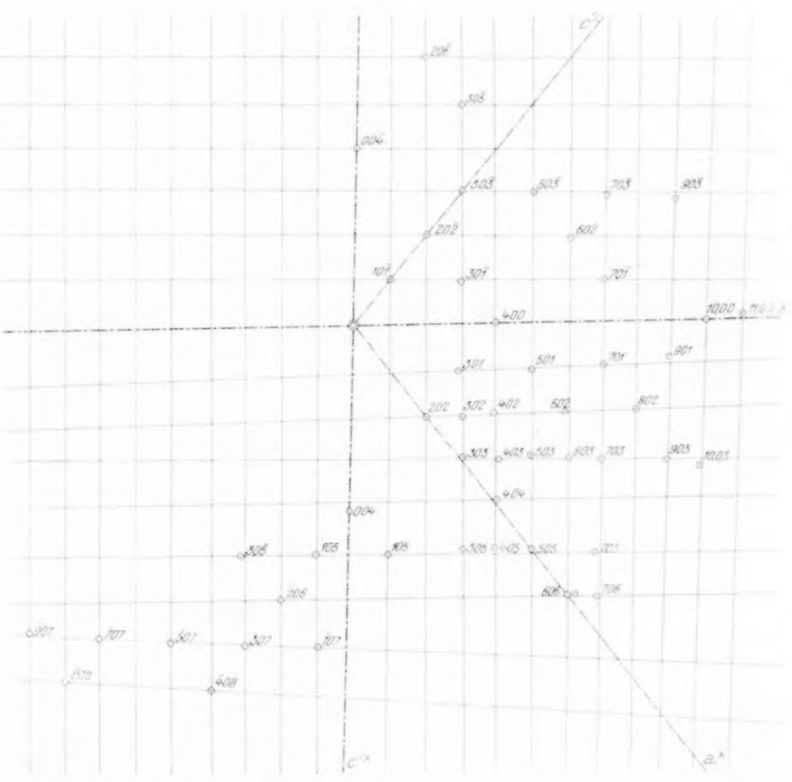


Fig. 4. Netzebene $(h\,0\,l)$ des reziproken Gitters bezüglich Achsensystem $a', b', c'$ nach WEISSENBERG-Aufnahme um [0 1 0]-Äquator.

Fig. 4 ist bereits unter diesem Gesichtspunkte umindiziert.

Die Übereinstimmung zwischen Drehkristall- und WEISSENBERG-Aufnahmen ist am besten für $b$ (Tabelle 2). Demgemäss wurde dieser Wert als Grundwert für die Berechnung der übrigen Achsenlängen mittels des kristallographischen Achsenverhältnisses verwendet. Nach den bekannten Formeln

$$a',\ c' = \frac{1}{2}(a^2 + c^2 \pm 2\,a\,c\cos\beta)^{1/2}$$

$$\beta' = arc\sin\left(\frac{a\,c}{2\,a'\,c'}\sin\beta\right)$$

erhalten wir die neuen Parameter

$$a' = 11{\cdot}50\ \text{Å},$$
$$b' = 8{\cdot}98\ \text{Å},$$
$$c' = 8{\cdot}97_7\ \text{Å},$$
$$\beta' = 90°57' \pm 2',$$
$$a':b':c' = 1{\cdot}281:1:1.$$

Der Elementarkörper ist in dieser neuen Aufstellung pseudotetragonal. Als quadratische Form ergibt sich:

$$\frac{1}{d^2} = 0{\cdot}007567\,h^2 + 0{\cdot}01240\,k^2 + 0{\cdot}01241\,l^2 + 0{\cdot}000321\,hl\ \ldots \quad (1)$$

$$\sin^2\theta = 0{\cdot}004481\,h^2 + 0{\cdot}007343\,k^2 + 0{\cdot}007349\,l^2 + 0{\cdot}000190\,hl \text{ für } Cu\text{-}K_\alpha. \quad (2)$$

Der Inhalt des Elementarkörpers ist:

$$V' = a'\,b'\,c'\sin\beta' = 926{\cdot}7\ \text{Å}^3.$$

Mit dem Dichtewert 4·51 (GROTH, loc. cit.) folgt daraus die Anzahl $n$ der Atome Selen im Elementarkörper

$$n = 31{\cdot}89 \sim 32.$$

## Flächenstatistik und Bestimmung der Raumgruppe.

Die Flächenindices $(h\,0\,l)$ in Fig. 4 lassen keine besondere Gesetzmässigkeit erkennen. Es finden sich wowohl Reflexionen mit $h$ bzw. $(h+k)$ = ungerade, als auch solche mit $l$ bzw. $(k+l)$ = ungerade in ungeraden Ordnungen, z. B. (3 0 3), (5 0 5). Ein einseitig flächenzentriertes Translationsgitter ist daher ausgeschlossen[1]). Nach den Auslöschungskriterien von WYCKOFF[2]) kommen sonach nur die Raumgruppen mit einfach-monoklinem Gitter in Betracht. Von diesen entfallen $C_S^2$, $C_{2h}^4$, $C_{2h}^5$ ebenfalls wegen des Vorkommens der angeführten Reflexe. Es bleiben sonach $C_S^1$, $C_1^2$, $C_2^2$, $C_{2h}^1$, $C_{2h}^2$ zur Diskussion.

[1]) Einseitig flächenzentrierte Elementarkörper des monoklinen Systems können nur in (0 0 1) oder in (1 0 0) zentriert sein. Vgl. NIGGLI, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, S. 105 und 109. Borntraeger, Leipzig 1919.

[2]) R. W. G. WYCKOFF und H. W. MERWIN, Z. Krist. **62**, 540. 1925. Wobei zu berücksichtigen ist, dass WYCKOFF die ausgezeichnete Achse zur $z$-Richtung macht.

Eine Auswahl unter diesen Raumgruppen ist möglich durch die Feststellung, ob (0 1 0) in ungeraden Ordnungen reflektiert. In unserer WEISSENBERG-Aufnahme um [1 0 0]-Äquator (siehe oben Fig. 3) sind nur (0 2 0) und (0 6 0) sichtbar. Die Aufnahme wurde daher bei beschränktem Schwenkbereich mit 15stündiger Exposition wiederholt. Zu den vorhandenen Reflexen trat nur (0 4 0), kaum sichtbar. Ungerade Ordnungen fehlen also. Die geschätzten Intensitäten waren:

| Ordnung: | (0 2 0) | (0 4 0) | (0 6 0) |
|---|---|---|---|
| I | 40 | 1 | 100. |

Daher kann die Raumgruppe nur $C_2^2$ oder $C_{2h}^2$ sein. Da sowohl nach GROTH (loc. cit.) als auch nach unseren Beobachtungen über die Flächenausbildung die monoklin-prismatische (holoedrische) Kristallklasse vorliegt, bleibt nur $C_{2h}^2$ als mögliche Raumgruppe.

Die Diskussion des Gitteraufbaues lässt sich ganz analog wie beim rhombischen Schwefel[1]) durchführen. Wegen der Vierzähligkeit der allgemeinen Punktlage ergibt sich — einfachste Annahme — die kleinste Anzahl strukturell ungleichwertiger *Se*-Atome zu 8; zu ihrer Festlegung sind also 24 Parameter erforderlich, wozu die beobachteten Interferenzen nicht ausreichen. Für die weitere Diskussion beschränken wir uns auf diesen einfachsten und plausibelsten Fall eines Molekülgitters. Dann sind je 8 Atome zu einem Kristallmolekül der Eigensymmetrie $C_1$ vereinigt zu denken. Nach den WEISSENBERGschen[2]) Kriterien existieren in $C_{2h}^2$ zweizählige Leitpunktlagen der Eigensymmetrie $C_s$ und $C_i$. Nach den Vorstellungen des letztgenannten Autors über den Aufbau von Molekelgittern durch VAN DER WAALSsche (Dipol-) Kräfte sind besetzte Spiegelebenen verboten und nur Gleitspiegelungen als Vergitterungsprinzip möglich; letztere sind aber in der vorliegenden Raumgruppe nicht vorhanden, so dass die Verbindung der Kristallmolekeln nur nach $C_i$ („bimolekulares Racemat") zu denken wäre.

## Zusammenfassung.

1. Kristalle von monoklinem Selen, I. Modifikation nach GROTH, wurden kristallographisch vermessen und Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen erhalten. Nur hinsichtlich der Angabe der Farbe besteht eine Diskrepanz.

---

1) H. MARK u. E. WIGNER, Z. physikal. Ch. 111, 411. 1924. 2) K. WEISSENBERG, Z. Krist. 62, 32. 1925.

2. Der einfachste Elementarkörper in einer von der sonstigen abweichenden Aufstellung hat die Kantenlängen

$$a' = 11{\cdot}50\ \text{Å},\ b' = 8{\cdot}98\ \text{Å},\ c' = 8{\cdot}97_7\ \text{Å},\ \beta = 90^\circ 57'$$

und enthält 32 *Se*-Atome.

3. Die Raumgruppe ist $C_{2h}^2$, das Translationsgitter das einfach-monokline.

4. Im einfachsten Falle liegt ein Molekülgitter vor; das Kristallmolekül besteht dann aus 8 Atomen; zwei solcher Moleküle sind zentrosymmetrisch zu einem Kristallbaustein nach Art eines bimolekularen Racemats vereinigt.

---

Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. E. Abel, sind wir für sein förderndes Interesse zu Dank verpflichtet.

Wien, im Dezember 1930.

# Entartete Explosionen und Induktionsperiode.

Von

**N. Semenoff.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 12. 30.)

Die bei Explosionsprozessen sowie langsamen Reaktionen zu beobachtende Induktionsperiode wird vom Standpunkt der Kettentheorie aus betrachtet.

Wie ich schon in einer früheren Arbeit über die Frage gezeigt habe, kann die Kettentheorie der Explosionsprozesse nur schwierig die Tatsache erklären, dass die Explosionen oft mit grosser zeitlicher Verzögerung eintreten. Verzögerungen bis zur Grössenordnung von Minuten sind häufig festgestellt worden, und zwar wurden sie beobachtet bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen, bei der Entzündung von Schwefel, bei der Zersetzung von $ClO_2$ usw. Im letzteren Falle konnte Schumacher unter gewissen Bedingungen Verzögerungen bis zu $^1/_2$ Stunde konstatieren. Fernerhin sind diese Effekte auch für flüssige Explosionsstoffe charakteristisch und erstrecken sich mitunter über mehrere Stunden.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen im Sinne der Kettentheorie muss man annehmen, dass die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern der Kette vorhandene Zeit eine endliche Grösse erreichen kann. Da die Zwischenprodukte der üblichen Kettentheorie die an der Kettenentwicklung teilnehmenden Atome, Radikale oder einfach Teilchen, die grosse Energie besitzen, sind, also alles Gebilde, die eine sehr geringe Lebensdauer besitzen, so setzt die Einführung einer endlichen Grösse $\tau$ in die Betrachtung die Existenz von verhältnismässig stabilen Zwischenprodukten bei der Kettenentwicklung voraus. Diese Annahme nähert also die Theorie der Ketten der Theorie der Autokatalyse.

Bezeichnen wir mit $n_0$ die Zahl der sich infolge der Wärmeentwicklung pro Sekunde bildenden aktiven Molekeln, mit $\tau$ die Lebensdauer des Zwischenproduktes und mit $\alpha$ die mittlere Zahl der aktiven Zentren, die jedes Zwischenmolekül bei Übergang in das Endprodukt bildet, so ist offenbar

$$w_{t+\tau} = n_0 + \alpha w_t \quad \text{oder} \quad \tau \frac{dw}{dt} = n_0 + (\alpha - 1)\, w, \qquad (1)$$

wobei $w_t$ die Reaktionsgeschwindigkeit im Moment $t$ und $w_{t+\tau}$ im Moment $t+\tau$ bedeutet. Die Gleichung (1) bestimmt $w$ in Abhängigkeit von der Zeit $t$. Sind $\alpha$ und $\tau$ für den ganzen Reaktionsverlauf konstant, so erhält man

$$w = \frac{n_0}{\alpha - 1}\left(e^{(\alpha-1)\frac{t}{\tau}} - 1\right) \cong \frac{n_0}{\alpha - 1} e^{(\alpha-1)\frac{t}{\tau}} \quad \text{für } \alpha > 1$$

und

$$w = \frac{n_0}{1-\alpha}\left(1 - e^{-(1-\alpha)\frac{t}{\tau}}\right) \quad \text{für } \alpha < 1. \tag{2}$$

Wir haben also das folgende Umwandlungsschema angewandt: nichtaktiviertes Molekül → aktiviertes Molekül → (nach der Zeit $\tau$) Zwischenprodukt → Endprodukt → neue aktivierte Moleküle usw.

Ist in Gleichung (2) $\alpha > 1$, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit zu. Ist die Reaktion exotherm, so kann bei einem bestimmten $w_E$ die Wärmeableitung durch die Gefässwand die Reaktionswärme nicht mehr kompensieren. Da die Reaktionsgeschwindigkeit gewöhnlich mit der Temperatur zunimmt, so erhalten wir bei dem eben genannten $w_E$ eine Selbsterwärmung des Gemisches zu sehr hohen Temperaturen während eines winzigen Zeitraumes, die mit praktisch augenblicklicher Reaktion des restlichen Reaktionsmaterials verknüpft ist. Diese sekundäre Wärmeerscheinung bezeichnen wir als Explosion. Wir bezeichnen nunmehr mit $N_0$ die Zahl der reagierenden Moleküle im Gemisch bei $t = 0$ und nehmen an, dass $w_E = 0{\cdot}1\ N_0$. D. h. mit anderen Worten, dass die thermische Explosion nur dann vor sich geht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit 10 % des Ausgangsgemisches pro Sekunde umsetzt. Für diesen Fall finden wir, unter der Voraussetzung von $n_0 = 10^{-5}\ N_0$, $\alpha - 1 = 0{\cdot}05$ und $\tau = 1$ sec, nach Formel (3), dass die Explosion nach der Zeit $t_E = 120$ sec eintreten wird. Die Dauer der Verzögerung ist um so grösser, je kleiner $\alpha - 1$ und $n_0$ und je grösser $\tau$ ist.

Die thermische Explosion kann auch für $\alpha < 1$ eintreten, aber nur falls $n_0$ genügend gross ist. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit beträgt für $\alpha = 1 - 0{\cdot}05$ $\frac{n_0}{0{\cdot}05}$.

Für $\tau = 1$ und $\alpha = 1 + 0{\cdot}05$ wird die Reaktionsgeschwindigkeit schon nach 100 sec $\frac{n_0}{0{\cdot}05} \cdot 150$, d. h. 150 mal grösser als im ersten Falle. Es scheint also die Annahme gestützt zu sein, dass die Mehrzahl der explosiven Prozesse mit der Bedingung $\alpha > 1$ verknüpft ist.

Bei der Ableitung der Formeln (2) und (3) haben wir vorausgesetzt, dass $\alpha$ und $\tau$ während der ganzen Reaktion konstant bleiben. Diese Voraussetzung ist kaum zutreffend. Eher muss man annehmen, dass $\frac{\alpha-1}{\tau}$ mit Verbrauch des Ausgangsstoffes abnimmt. Wenn hierbei $\alpha-1$ von positiven Werten in negative übergeht, so wird sich hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit in einer Weise ändern, wie es in Fig. 1, Kurve 1 gezeigt ist. Der Durchgang von $\alpha-1$ durch den Wert 0 liegt im Maximum der Kurve. Ist $w_{max}$ kleiner als das zur Explosion notwendige $w_E$, so findet keine echte Explosion statt. Steigt $\alpha$ zum Beispiel mit der Temperatur an, so erhalten wir das Bild der Kurve 2 (Fig. 1)[1]. In diesem Falle erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Zeit $t_E$ den Wert $w_E$ und statt der ganzen nachfolgenden Kurven tritt Explosion ein. Infolgedessen ist für das Auftreten der Explosion neben der Bedingung $\alpha > 1$ auch die Bedingung $w_{max} > w_E$ erforderlich. Die echte Explosion wird bei $\alpha > 1$ auftreten, wenn $w_{max} > w_E$.

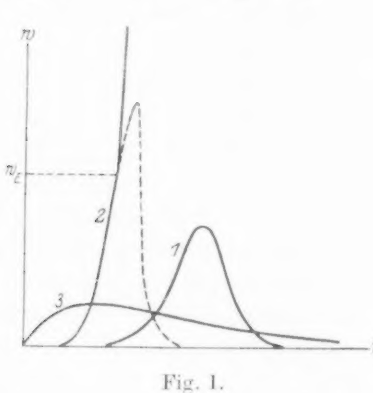


Fig. 1.

Ist die Explosion nur eine sekundäre Erscheinung, verknüpft mit den thermischen Verhältnissen des Gemisches, so können wir den Reaktionstypus, der den in Kurve 1, Fig. 1 dargestellten Gang zeigt, d. h. bei dem $\alpha > 1$ und $w_{max} < w_E$ ist, als „entartete Explosion" bezeichnen.

Der Primärprozess ist für echte und entartete Explosionen der gleiche. Der Typus der entarteten Explosion ist sehr verbreitet. Beispiele sind die Zersetzung von $ClO_2$, die Oxydation gasförmiger Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen und Drucken etwas unterhalb derer, die für echte Explosionen erforderlich sind, thermische Zersetzung fester und flüssiger Explosivstoffe, Autoxydationsprozesse (z. B. Oxydation von flüssigen Aldehyden).

Viele dieser Beispiele hält man für klassische Fälle von Autokatalyse, wobei man eine Katalyse der Reaktion durch ihr Endprodukt

[1]) Für $\alpha < 1$ hat die Zersetzungskurve eine wesentlich andere Gestalt und ist als Kurve 3 der Fig. 1 dargestellt.

meint. In der Mehrzahl der Fälle (wenn nicht in allen) muss man aber diese einfache Vorstellung durch eine kompliziertere ersetzen, bei der man eine Katalyse nicht durch die Endprodukte, sondern durch die Zwischenprodukte einführt. In diesem Sinne darf die vorliegende Arbeit als die allgemeinste Formulierung der Theorie der Katalyse durch Zwischenprodukte betrachtet werden. Ausserdem vereinigt sie noch die Theorie der Autokatalyse mit der gewöhnlichen Theorie der Kettenreaktion.

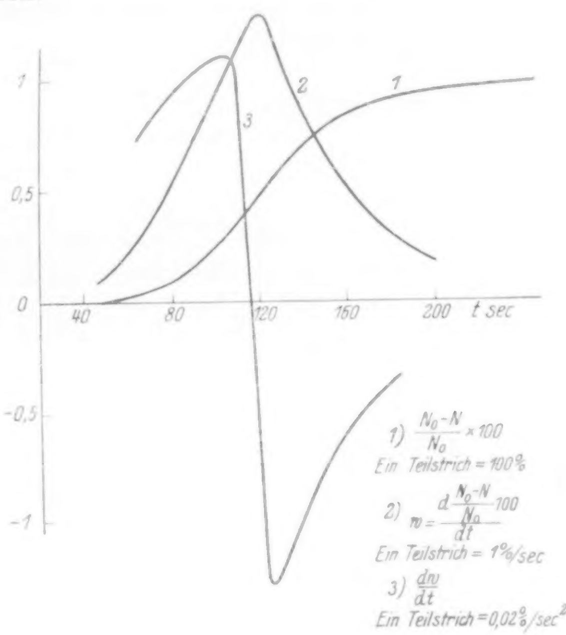



Fig. 2.

Da uns die Grössen $\frac{\alpha - 1}{\tau}$ als Funktion der Zahl $N_0 - N$ der reagierenden Teilchen unbekannt ist, so erscheint die Integration der Gleichung (1) unmöglich. Ist uns aber der Verlauf einer Reaktion experimentell bekannt, d. h. die Kurven $N_0 - N = \varphi(t)$ und $w = -\frac{dN}{dt} = \varphi'(t)$, so ist es leicht, $\frac{\alpha - 1}{\tau}$ als Funktion von $N_0 - N$ zu bestimmen. Falls sich $\frac{\alpha - 1}{\tau}$ verhältnismässig langsam mit der Zeit ändert, so gilt in der Tat nach Gleichung (1)

$$\frac{\alpha-1}{\tau} = -\frac{d\frac{dw}{dt}}{dt} = \frac{d\varphi''}{dw} = \psi(w).$$

Ist $w=(N_0-N)$, so können wir $\frac{\alpha-1}{\tau}$ als Funktion von $N_0-N$ bestimmen.

Dies wollen wir an einem Zahlenbeispiel erläutern. Die Kurve 1 der Fig. 2 stellt nach den Daten von Hinshelwood die Anzahl reagierender Methanmolekeln in Abhängigkeit von der Zeit dar, die Abszisse zeigt also $\frac{N_0-N}{N}\cdot 100$. Die Kurve 2 der Fig. 2 stellt die Grösse $w = \frac{d\frac{N_0-N}{N}\cdot 100}{dt}$ als Funktion der Zeit dar. Die Kurve 1 der Fig. 3 stellt auf

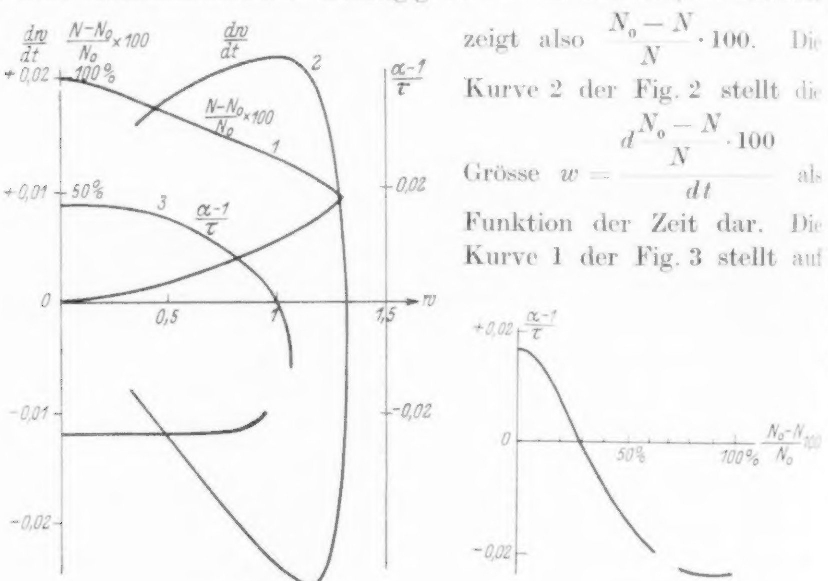



Fig. 3.

Fig. 4.

Grund der Kurven 1 und 2 der Fig. 2 $w$ als Funktion des umgesetzten Ausgangsproduktes, d. h. als Funktion von $\frac{N_0-N}{N}\cdot 100$ dar. Die Kurve 3 der Fig. 2 zeigt $\frac{dw}{dt}$ als Funktion der Zeit.

Kurve 2 der Fig. 3 zeigt $\frac{dw}{dt}$ als Funktion von $w$, nach den Kurven der Fig. 2 und 3 ermittelt. Schliesslich zeigen die Kurven 3 der Fig. 3 die Grösse $\frac{\alpha-1}{\tau} = \frac{d\frac{dw}{dt}}{dw}$ als Funktion von $w$.

Aus dieser letzten Kurve und der Kurve 1 der Fig. 3 erhalten wir als endgültige Kurve Fig. 4, die $\frac{\alpha-1}{\tau}$ als Funktion von $\frac{N_0-N}{N}\cdot 100$, d. h. als Funktion des umgesetzten Stoffes darstellt. Wir sehen, dass $\frac{\alpha-1}{\tau}$ zunächst langsam und dann immer schneller bei Verschwinden des Ausgangsstoffes abnimmt und die 0-Linie passiert, wenn von ihm noch 70% übrig sind und dann noch abnimmt, bis es bei 80% einen konstanten negativen Wert erreicht.

Der Anfangswert $\frac{\alpha_0-1}{\tau_0}=0{\cdot}016$, der Endwert $\frac{\alpha-1}{\tau}=0{\cdot}022$. Setzt man $\tau$ konstant gleich 1 sec, so zeigt sich, dass sich $\alpha$ während der Reaktion von 1·016 bis 0·987 ändert.

Man könnte die Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse in folgender einfachen Weise prüfen. Lässt man ein Gemisch von 70% Methan und Sauerstoff und 30% von Oxydationsprodukten von Methan explodieren, so müsste die übliche Zersetzungskurve ihre Gestalt völlig ändern und der Kurve 3 der Fig. 1 ähnlich werden. Ausserdem müsste in der Nähe von $\alpha=1$ die maximale Reaktionsgeschwindigkeit mit Verminderung von $\alpha$, d. h. mit Zunahme des umzusetzenden Stoffes, rasch abnehmen.

Leningrad, Physikalisch-technisches Röntgeninstitut.
November 1930.

# Die optische Dissoziation der Quecksilberhalogenide.

Von

**V. Kondratjew.**

(Eingegangen am 15. 12. 30.)

Unter der Annahme, dass die optische Dissoziation der $HgX_2$-Moleküle nach dem Schema $HgX_2 + h\nu \rightarrow HgX + X'$ (anger.) verläuft, ist das Absorptionsspektrum dieser Moleküle gedeutet. Diese Deutung, zusammen mit einigen spektroskopischen und thermochemischen Daten, erlaubt, die Wärmetönungen der Reaktionen $Hg + X = HgX$ und $HgX + X = HgX_2$ zu berechnen mit einer Genauigkeit von einigen Kilogrammcalorien. Diese Zahlen sind hier angegeben. Auf Grund dieser Zahlen ist die Frage über die Wertigkeit des Quecksilberatoms diskutiert.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit teilen Jung und Ziegler[1]) ihre Untersuchungen über das Absorptionsspektrum des Quecksilber-2-bromids mit. Nach diesen Verfassern soll die Absorption von der Wellenlänge $\lambda \leq 3500$ Å (die von Jung und Ziegler gefundene langwellige Grenze des Spektrums) mit der Dissoziation des $HgBr$-Moleküls nach dem Schema $HgBr_2 + h\nu \rightarrow HgBr + Br$ verknüpft sein. Aus der Absorptionsgrenze $\lambda = 3500$ berechnen diese Verfasser die Dissoziationsenergie des $HgBr_2$-Moleküls in $HgBr$ und $Br$ zu etwa 80 kcal. Die Jung-Zieglersche Deutung des $HgBr_2$-Absorptionsspektrums scheint mir keinesfalls richtig zu sein, und zwar aus folgenden Gründen.

Wie Franck[2]) vor einigen Jahren gezeigt hatte, erfolgt die Photodissoziation der homöopolaren Moleküle in ein normales und ein angeregtes Atom. Nun gibt es viele Gründe dafür, die homöopolare Struktur im Falle von Quecksilberhalogeniden anzunehmen. Hier möchte ich auf die elektrischen und thermischen Eigenschaften der festen Quecksilberhalogenide und ihrer Lösungen hinweisen[3]). Als eine weitere, den homöopolaren Molekülen zukommende Eigenschaft fügt sich die Möglichkeit hinzu, die Dissoziationsenergie der $HgX$-Moleküle nach der Extrapolationsmethode von Birge und Sponer[4]) zu berechnen (siehe weiter unten). Alle diese Tatsachen sprechen für

---

1) G. Jung u. W. Ziegler, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 86. 1930. 2) J. Franck, Trans. Farad. Soc. **21**, 1. 1925. Siehe auch J. Franck und H. Kuhn, Z. Physik **43**, 164. 1927. **44**, 607. 1927. K. Butkow, Z. Physik **58**, 232. 1929. 3) R. Samuel und L. Lorenz, Z. Physik **59**, 53. 1929. G. Scheibe, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. Vgl. auch H. Braune und G. Engelbrecht, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 1. 1930. 4) R. Birge und H. Sponer, Physic. Rev. **28**, 259. 1926.

die homöopolare Bindung der $HgX_2$- wie auch $HgX$-Moleküle, und es liegt sehr nahe zu vermuten, dass die optische Dissoziation dieser Moleküle nach dem Schema $HgX_2 + h\nu \rightarrow HgX + X'$ verläuft. Diese Vermutung steht auch mit den Angaben über die Absorptionsspektren der $HgX_2$-Dämpfe im Einklang. In der Tabelle 1 sind die Wellen-

Tabelle 1.

| | $HgCl_2$ | $HgBr_2$ | $HgJ_2$ |
|---|---|---|---|
| $\lambda$ . . . . . . | 3400 [1] | 3500 [2] | 3800 [3] |
| $Nh\nu$ . . . . | 84 | 81·4 | 75 |

längen wie auch die entsprechenden Energien in kcal pro Mol der langwelligen Absorptionsgrenzen dieser Dämpfe angeführt. Zum Vergleich sind in der Tabelle 2 dieselben Grössen für die Halogenwasser-

Tabelle 2.

| | $HCl$ | $HBr$ | $HJ$ |
|---|---|---|---|
| $\lambda$ . . . . . . . . . . | 2200 | 2640 | 3320 |
| $Nh\nu$ . . . . . . . . | 130 | 108 | 86 |
| $D$ . . . . . . . . . | 101 | 85·5 | 65·5 |
| $A$ . . . . . . . . . | 2·3 | 10·4 | 21·5 |
| $Nh\nu - D - A$ . . | 26·7 | 12·1 | —1 |

stoffe zusammengestellt. Diese Tabelle ist der Arbeit von TINGEY und GERKE[4]) entnommen und durch die thermochemischen und optischen Angaben über die Dissoziationsenergien (nach LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen), und über die Anregungsenergien der Halogenatome [$A$, nach TURNER[5])] ergänzt. Die fünfte Zeile gibt die kinetische Energie an, mit der die durch die Lichteinwirkung entstehenden Atome auseinanderfliegen[6]). Wie man sieht, nimmt dieser Energieüberschuss in der Reihe $J$, $Br$, $Cl$ zu, indem er im Falle von $HJ$ praktisch gleich

[1]) E. J. EVANS, Phil. Mag. **31**, 55. 1916. [2]) G. JUNG und W. ZIEGLER, loc. cit. [3]) V. KONDRATJEW, J. Phys. Chem. Moskau **1**, 34. 1930. Ich habe auch eine schwache Absorption in der Gegend 4800 bis 3900 Å gefunden, welche bei der Überhitzung des Dampfes zunimmt. Diese Absorption habe ich mit der Anwesenheit der Moleküle $HgJ_2$ heteropolarer Form (Ionenmoleküle) in Zusammenhang gestellt (vgl. G. SCHEIBE, loc. cit.). [4]) H. TINGEY und R. GERKE, J. Am. chem. Soc. **48**, 1838. 1926. [5]) L. A. TURNER, Physic. Rev. **27**, 397. 1926. [6]) Die homöopolare Struktur der Halogenwasserstoffe und die daraus folgende Art der optischen Dissoziation ihrer Moleküle ($HX + h\nu \rightarrow H + X'$) ist so gut wie bewiesen. Vgl. H. SPONER, Ergebn. d. exakt. Naturw. **6**, 75. 1927, speziell S. 96. V. KONDRATJEW, Z. Physik **48**, 583. 1928.

Null ist: hier gibt die langwellige Grenze der Absorption ganz genau die Dissoziationsenergie des Moleküls an, welche dem Prozess $HJ = H + J'$ entspricht[1]). Die in der Tabelle 2 geschilderte Violettverschiebung der Absorption in der Reihe $J$, $Br$, $Cl$ prägt sich auch im Falle von Halogenen $J_2$, $Br_2$, $Cl_2$ aus[2]). Dasselbe gilt offenbar auch für den uns hier interessierenden Fall der Quecksilberhalogenide. Nehmen wir an, dass die langwellige Grenze der $HgJ_2$-Absorption genau der Dissoziation dieses Moleküls nach dem Schema

$$HgJ_2 + h\nu = HgJ + J'$$

(was bei dem $HJ$-Molekül der Fall ist) entspricht. Wie wir sehen werden, ist diese Annahme mit den thermochemischen Daten durchaus vereinbar. Wir erwarten weiter, dass die sich auf Grund dieser Annahme aus der entsprechenden Absorptionsgrenze berechneten Dissoziationsenergien für $HgBr_2$ und $HgCl_2$ etwas höher als die wirklichen Grössen ergeben müssen (Violettverschiebung)[3]). So erhalten wir, indem wir die Anregungsenergien der Halogenatome berücksichtigen, folgende Werte für die Trennungsenergie des ersten Halogenatoms von den Molekülen $HgX_2$ ($Q_1$):

| | $HgCl_2$ | $HgBr_2$ | $HgJ_2$ |
|---|---|---|---|
| $Q_1$ . . . . . | $< 81{\cdot}7$ | $< 71$ | 53·5 |

Da die Wärmetönungen der Reaktion $Hg + 2X = HgX_2$ ($Q_3$) sich auf Grund thermochemischer Daten mit hinreichender Genauigkeit (bis auf einige kcal) berechnen lassen, so können wir die Bindungsenergien des zweiten Halogenatoms, also die Dissoziationsenergien der Moleküle $HgX$ abschätzen. Mit den oben angegebenen Zahlen und mit folgenden $Q_3$-Werten $HgCl_2 = 105{\cdot}6 \pm 4$, $HgBr_2 = 85{\cdot}5 \pm 4$ und $HgJ_2 = 64{\cdot}9 \pm 3$[4]) erhalten wir für die Dissoziationsenergien der $HgX$-Moleküle ($Q_2$) folgende Werte:

| | $HgCl$ | $HgBr$ | $HgJ$ |
|---|---|---|---|
| $Q_2$ . . . . . . | $> 23{\cdot}9 \pm 4$ | $> 14{\cdot}5 \pm 4$ | $11.4 \pm 3$ |
| $Q_2'$ . . . . . . | $30 \pm 10$[1]) | $20 \pm 10$[1]) | $15 \pm 10$[1]) |

[1]) B. Lewis, J. physical Chem. **32**, 270. 1928. [2]) H. Kuhn, Z. Physik **39**, 77. 1926. [3]) Nehmen wir dagegen mit Jung und Ziegler an, dass die langwellige Grenze der Absorption der Dissoziationsart $HgX_2 + h\nu \rightarrow HgX + X$ entspricht, die Dissoziationsenergie des $HgBr_2$-Moleküls in $HgBr$ und $Br$ also gleich etwa 80 kcal ist, so erhalten wir anstatt Violettverschiebung eine Rotverschiebung der Absorption, was der relativen chemischen Bindungsfestigkeit der $HgX_2$-Moleküle widerspricht. [4]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. H. Beutler.

In der zweiten Zeile sind zum Vergleich die auf Grund thermochemischer Daten abgeschätzten Werte ($Q_2'$) angeführt. Wir sehen, dass die Übereinstimmung der Zahlen beider Zeilen ziemlich gut ist.

Auf Grund der Angaben über die Emissionsspektren der *HgCl*- und *HgBr*-Moleküle lassen sich die $Q_2$-Werte etwas genauer angeben. Die Untersuchung des RAMAN-Spektrums von $HgCl_2$ und $HgBr_2$[2]) hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die von WIELAND[3]) eingeordneten Spektren des *HgCl*- und *HgBr*-Moleküls (Klasse I) mit dem Übergang zum Grundniveau dieser Moleküle verbunden sind: die RAMAN-Frequenzen der $HgX_2$-Moleküle ($HgCl_2$ : 320 cm$^{-1}$ in Wasserlösung und 332 cm$^{-1}$ in Essigesterlösung; $HgBr_2$ : 205 cm$^{-1}$ in Essigesterlösung) stimmen recht gut überein mit den Grundfrequenzen des unteren Niveaus der *HgX*-Moleküle (*HgCl*: 292·5 cm$^{-1}$ und 285·8 cm$^{-1}$ für zwei Isotope $Cl^{35}$ und $Cl^{37}$; *HgBr*: 186·25 bis 188·43 cm$^{-1}$ für verschiedene Isotopenmoleküle). Der Unterschied ist auf die Einwirkung des Lösungsmittels einerseits und vielleicht auch auf die Dreiatomigkeit der $HgX_2$-Moleküle andererseits zurückzuführen[4]). Berechnen wir auf Grund der von WIELAND angegebenen kubischen Formel den $Q_2$-Wert für *HgCl*, so erhalten wir **27** kcal. Die Extrapolation der weniger genauen quadratischen Formel ergibt für *HgBr* $Q_2 = 25$ kcal. Der wirkliche Wert soll etwas niedriger sein, wie es aus der Erfahrung an anderen Fällen folgt. Als Resultat unserer Überlegungen stellen wir die $Q_1$-, $Q_2$- und $Q_3$-Werte für die $HgX_2$-Moleküle in der Tabelle 3 zusammen.

Tabelle 3.

| | $HgCl_2$ | $HgBr_2$ | $HgJ_2$ |
|---|---|---|---|
| $Q_1$ . . . . . | 79 | 65 | 53 |
| $Q_2$ . . . . . | 27 | 20 | 12 |
| $Q_3$ . . . . . | 106 | 85 | 65 |

Diese Zahlen schätze ich bis auf einige kcal genau.

Zum Schluss möchte ich noch einiges zur chemischen Wertigkeit des Quecksilberatoms bemerken. Die Erfahrung lehrt, dass die Trennungsarbeiten der Verbindungen der Atome mit konstanter Valenz in erster Näherung (bis auf Deformationsenergien, welche von dem

1) BRAUNE und ENGELBRECHT, loc. cit. 2) K. WIELAND, Helv. phys. Acta 2, 46. 1929. 3) Vgl. dazu die Grundschwingungen der Moleküle $CH_4 = 3019$, $CH = 2800$, $NH_3 = 3336$, $NH = 3085$, $OH_2 = 3750$ und $OH = 3570$ cm$^{-1}$. R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) 7, 108. 1930.

Betrag von einigen kcal sind) additive Grössen sind[1]. So ist die Trennungsarbeit des $HO$-Moleküls = 101·5 kcal im Vergleich mit 216:2 = 108 ($2H + O = H_2O + 216{\cdot}5$), die des $NO$ = 142 im Vergleich mit 249:2 = 125 ($2N + O = N_2O + 249$), die des $ClO$ = 45[2] im Vergleich mit 93:2 = 46·5 ($2Cl + O = Cl_2O + 93$). Die Trennungsarbeit des $Cl$-Atoms von dem Molekül $NOCl$ ist gleich 45 kcal im Vergleich mit 135: 3 = 45 ($3Cl + N = NCl_3 + 135$) usw. Dagegen ist die Trennungsarbeit des $CO$-Moleküls gleich 230 kcal, während die Trennungsarbeit des $O$-Atoms von dem Molekül $CO_2$ den Wert 125·5 kcal hat. Analoge Verhältnisse finden wir auch im Falle von $SO$, $SO_2$ und $SO_3$: $S + O = SO + 140$, $SO + O = SO_2 + 112$ und $SO_2 + O = SO_3 + 81$. In diesen letztgenannten Verbindungen ändert sich die Wertigkeit des $C$- bzw. $S$-Atoms bei dem Übergang von einer Verbindung zu einer anderen. Der mit dieser Wertigkeitsänderung verbundene Energieverbrauch äussert sich in der Verminderung der Wärmetönung der entsprechenden Reaktion.

Zu dieser letzten Klasse der Verbindungen gehören sicherlich auch die Quecksilberhalogenide. Hier ist das Quecksilberatom in seinem Normalzustand nullwertig ($^1S_0$). Deshalb verläuft die Reaktion $Hg + X = HgX$ mit Energieverbrauch (im Sinne der Anregung der Wertigkeit), was sich in den zu kleinen $Q_2$-Werten im Vergleich zu $Q_1$-Werten äussert. Aus der Differenz $Q_1 - Q_2$ (Tabelle 3) erhalten wir folgende Werte für die Energie der **Wertigkeitsanregung** des Quecksilberatoms: $HgCl_2 = 52$, $HgBr_2 = 45$, $HgJ_2 = 41$. Der Unterschied dieser Zahlen ist auf verschiedene deformierende Wirkung des $Cl$-, $Br$- und $J$-Atoms zurückzuführen. Diese Energie beträgt also etwa 2 Volt (etwas mehr). Die Spektroskopie des Quecksilberatoms in ihrem heutigen Zustand kennt keinen so niedrigen Term. Das Elektronenstossverfahren findet dagegen bei Quecksilber mehrere kritische Potentiale, die niedriger als 4·66 Volt ($^3P_0$ bis $^1S_0$) sind[3]. Ob eines von diesen Potentialen mit dem von mir vermuteten 2voltigen Term zu tun hat, ist natürlich schwierig zu beurteilen.

[1] R. Mecke, loc. cit. [2] V. Kondratjew, J. Russ. Ges. [phys.] **62**, 523. 1930. [3] Siehe z. B. R. Loyarte, Physikal. Z. **28**, 904. 1927. **30**, 678. 1929.

Leningrad, Physikal.-techn. Institut, Molekülbau-Abteilung.

# Autorenregister von Band 11.